



TITLE:

電気泳動法によるコンクリートの 遮塩性能評価に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

松井, 淳

CITATION:

松井, 淳. 電気泳動法によるコンクリートの遮塩性能評価に関する研究.
京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-11-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12874>

RIGHT:

図2-3～図2-17は，第2章の参考文献(4)中の図面を転載しているが，出版元に転載の許諾を得ていると共に，本文中に出典に関する記述を明記している．

電気泳動法によるコンクリートの遮塩性能評価に関する研究

松井 淳

目 次

1. 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 構成	2
2. 既往の研究	5
2.1 はじめに	5
2.2 コンクリートの遮塩性能の評価	5
2.2.1 はじめに	5
2.2.2 塩害による鋼材腐食に関する照査の標準的な考え方	5
2.2.3 コンクリートの塩化物イオン拡散係数の試験方法	7
2.2.4 電気泳動法の概要	8
2.2.5 各種変動因子が塩化物イオン実効拡散係数に与える影響	10
2.3 長期間健全に機能してきたコンクリート構造物の実態調査	20
2.3.1 はじめに	20
2.3.2 ポルトランドセメントコンクリートの長期耐久性	21
2.3.3 古代コンクリートの長期耐久性	22
2.4 ひび割れが補修されたコンクリートの性能について	23
2.4.1 ひび割れ補修	23
2.4.2 エポキシ樹脂の注入効果に関する現状	23
2.5 本研究の課題	25
3. セメント系材料内部における塩化物イオンの電気泳動現象の数値解析的評価	31
3.1 はじめに	31
3.2 室内実験の概要	31
3.2.1 モルタル試験体の概要	31
3.2.2 ポゾラン高含有セメントの概要	36
3.3 セメント系材料内部における塩化物イオンの電気泳動現象のモデル化	39
3.3.1 基礎方程式と有限要素法による定式化	39
3.3.2 モデル化手法	41
3.4 推定モデルの検証	45
3.4.1 モルタル試験体に対する適用性の検証	45
3.4.2 ポゾラン高含有セメントモルタル試験体に対する適用性の検証	49

3.5 本章のまとめ	55
4. 体積抵抗率に基づくコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数の簡易評価方法の提案	57
4.1 はじめに	57
4.2 コンクリートの塩化物イオン実効拡散係数の材齢依存性	57
4.2.1 実験概要	57
4.2.2 既往の文献調査	61
4.2.3 結果と考察	61
4.3 コンクリートの塩化物イオン実効拡散係数の簡易評価	65
4.3.1 実験概要	65
4.3.2 既往の文献調査	66
4.3.3 結果と考察	66
4.4 本章のまとめ	77
5. 低拡散性を志向したセメント系材料の提案	81
5.1 はじめに	81
5.2 試作セメントの作成の方針	81
5.3 ポゾランの混合率をパラメータとした試作セメントの物理・化学特性	82
5.3.1 試作セメントの概要	82
5.3.2 試作セメントを用いて作製したモルタルの配合条件	84
5.3.3 物理・化学特性試験	84
5.3.4 実験結果の検討	85
5.4 ポゾランの粉末度をパラメータとした試作セメントの物理・化学特性	88
5.4.1 はじめに	88
5.4.2 試作セメントの概要	88
5.4.3 物理・化学特性試験	90
5.4.4 実験結果の検討	90
5.5 本章のまとめ	101
6. エポキシ樹脂を使用した低圧注入工法によるひび割れ補修領域の遮塩性能の評価	103
6.1 はじめに	103
6.2 コンクリートの湿潤状態が補修領域の遮塩性能に及ぼす影響	103
6.2.1 実験概要	103
6.2.2 実験結果	107

6.3 荷重実験後の実規模鉄筋コンクリート製部材を対象とした補修領域の遮塩性能	106
6.3.1 実験概要	114
6.3.2 実験結果	117
6.4 塩化物イオンに対する設計拡散係数に関する考察	120
6.5 本章のまとめ	122
7. 結論	123

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

臨海部に立地する鉄筋コンクリート(以後、RC)構造物においては、海水中の塩化物イオンに起因した鉄筋の腐食を引き起こす塩害に対する対策が、維持管理において重要な位置を占める。本来、コンクリートは緻密な材料であり、適切な材料を選定し、材料設計を経て、入念な施工が行われれば、鉄筋の腐食を阻止する能力に優れており、鉄筋コンクリートの成立性を示す主な要因の一つになっている。しかし、供用中のRC構造物においては、様々な原因(中小地震、温度応力、乾燥収縮等)によって、ひび割れが発生することが想定される。ひび割れが発生すると、水、二酸化炭素、塩分等の侵入が容易になり、鋼材の腐食の可能性は格段に高まり、RC部材の力学性能の低下をもたらす恐れが高まる。このため、RC構造物におけるひび割れの適切な時期における適切な工法による補修は、維持管理上極めて重要である。

コンクリートが本来保有する緻密性によって、透水・透気係数や各種イオンの拡散係数が極めて小さくなるため、係数取得のための試験期間は、一般に数ヵ月から数年にも及び、各種データの取得を困難にしてきた。このため、緻密性を巨視的に評価する設計用値としてのデータベースの整備が遅れてきたことは否定できない。他方でRC構造物の高経年化対応が志向されてきていることも相まって、この種の物性値に関する知見の集約の重要性が高まっている。このことから、設計用値のデータベース整備のためにも、規準試験方法のブラッシュアップによる高度化および高精度化、加えて現場での簡便・迅速・非破壊な簡易評価方法の開発も急務である。より緻密性に優れたセメント系材料の開発が求められていることはいうまでもない。

コンクリート標準示方書においては、コンクリートの遮塩性能は、コンクリート中の見掛けの拡散係数で評価することを原則としており、その評価手順の概略を、図1-1に示す⁽¹⁾。軽微なひび割れが生じていることを容認し、無垢な母材コンクリートに対する塩化物イオン拡散係数とひび割れ領域のそれに関する線形結合によって評価されていることが特徴である。ある幅以上のひび割れが、目視等で検知され、内部の鋼材が腐食または降伏していない場合、エポキシ樹脂等を充填して即時補修を実施することが本来である。したがって、この式の右辺第2項における D_0 は、今後補修された場合にも適用可能となるよう、高度化させてゆくことが、重要な課題の一つと考えられる。

以上のように、コンクリートの代表的な物質透過阻止性能の一つである遮塩性能は、RC構造物の設計・建設・維持管理において、それぞれ材料設計・施工・点検および補修が適切に行われることによって、はじめて全供用期間を通じて、所要のレベルを発揮する。実際には初期コストおよびランニングコストの積算やその軽重等のようなコスト評価も加わることになり、これらは当該構造物のシナリオデザイン(生涯設計)⁽²⁾の具現化作業に他ならない。

本研究では、遮塩性能に関する代表的な設計用値の一つである、コンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数に関する知見の集約への寄与を試みたものである。当該物性値は、土木学会で定める規準試験⁽³⁾にて取得される急速促進劣化劣化試験であり、自然環境下における塩化物イオンのコンクリート内部の浸透機構とは異なることから、先ずその機構について考察を行う。次に、この結果を活用し、維持管理における日常点検方法の確立を目指し、計測が平易な体積抵抗率を

入力物性値とする簡易評価方法を提案する。さらに、コンクリート構造物に関する歴史的事実に基づき、遮塩性に優れた材料を試作し、材齢 10 年までの物理・化学特性から、その長期耐久性について検証する。最後に、エポキシ樹脂でひび割れが補修された領域に関する遮塩性能を評価し、図 1-1 の右辺第 2 項における D_0 の高度化を図る。

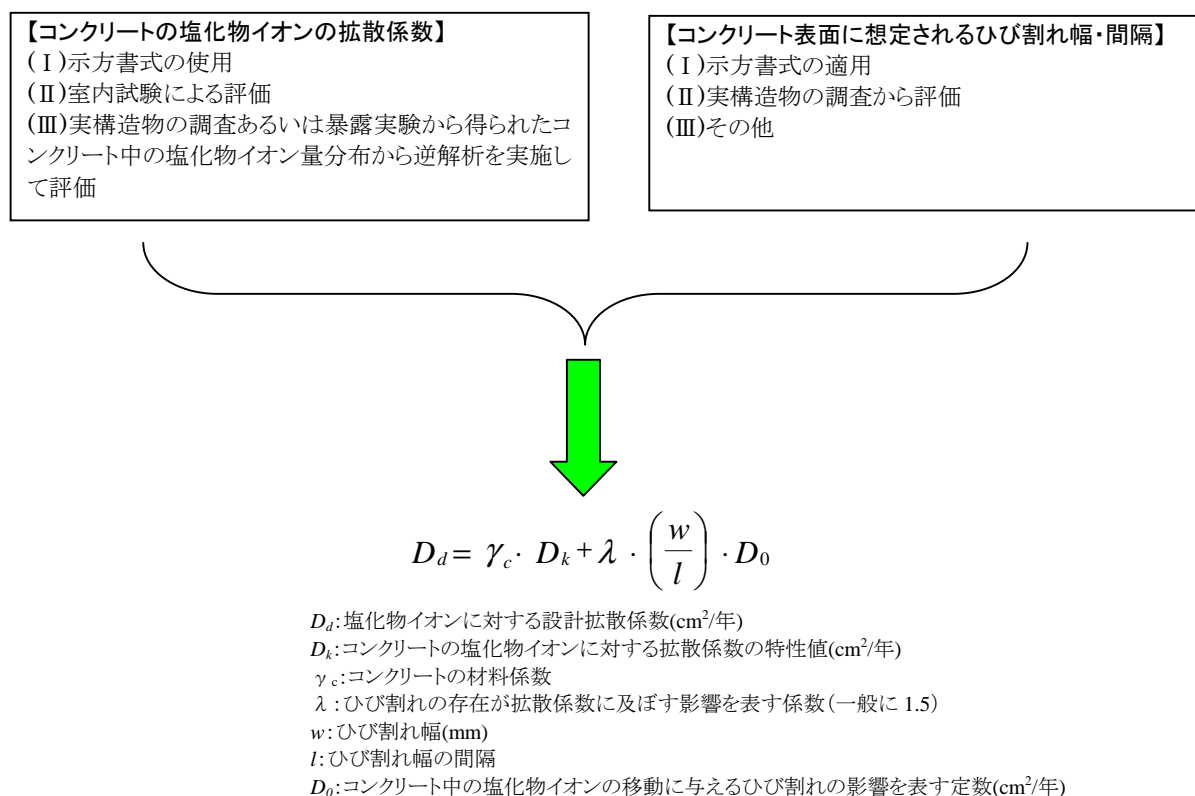


図 1-1 コンクリート標準示方書における塩化物イオンの見掛けの拡散係数の設定手順

1.2 構成

本論文は、全 7 章からなる。

「第 1 章 序論」においては、本研究の背景と目的を述べた。

「第 2 章 既往の研究」においては、本論文に関連する内容である、コンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数を評価する規準試験方法の一つであり、現行のコンクリート標準示方書において、室内試験における第一標準と位置付けられる電気泳動法の概要を述べる。さらに、セメント系材料に関する主な変動因子との関係について示すと共に、実効拡散係数と関連性が見出される因子を統計的に明示した。次に、長期間健全に機能してきたコンクリート構造物に関する主な調査研究結果から、長期耐久性が担保されるセメント系材料の物理・化学特性や配合条件等を洗い出した。さらに、エポキシ樹脂を使用した低圧注入工法によって、ひび割れが補修されたコンクリートにおける諸性能の回復程度に関する現状についてまとめ、課題を明確にした。

「第 3 章 セメント系材料内部における塩化物イオンの電気泳動現象の数値解析的評価」においては、電気泳動法の機構について、塩化物イオン以外の共存イオンの挙動を、複数のイオンの挙動を同時並行に考慮する Nernst-Planck 式で定義し、体積抵抗率を主な入力物性値とする材料モデルを考案した。材料モデルの妥当性を検証するため、これを有限要素法で数値モデル化した後、主な変動因子を包含したモルタル試験体および第 5 章で述べる低拡散性を志向したモルタル試験体に対して適用し、概ね妥当な結果を得た。

「第 4 章 体積抵抗率に基づく塩化物イオン実効拡散係数の簡易評価方法の提案」においては、第 3 章の結果を踏まえ、計測が平易で、現場での計測も可能な体積抵抗率を入力データとして塩化物イオン実効拡散係数を推定する簡易な評価式を提案する。ここでは、現場での計測も想定し、コンクリートの含水状態に関する補正項も含めた定式化としている。提案する評価式は、既往の代表的な研究例よりも、塩化物イオン実効拡散係数を精度良く推定することが可能である。

「第 5 章 低拡散性を志向したセメント系材料の提案」においては、長期間健全に機能してきたコンクリート構造物に関する調査結果を踏まえ、ベースセメントに低熱ポルトランドセメントを、混合材としてフライアッシュまたは石炭ガス化スラグを内割で 50% 混和した試作セメントを作製し、材齢 10 年までの物理・化学特性を評価した。その結果、ベースセメントおよび混合材の粉末度を変化させることにより、両者の水和進行特性が大きく変動すると共に、水和進行特性は、材齢 28 日および 91 日時点における結合水量または圧縮強度で推定できること、塩化物イオン実効拡散係数は、一般的なセメント系材料の 1/20 程度の値となることが明らかとなった。

「第 6 章 ひび割れ補修領域における遮塩性能の評価」においては、エポキシ樹脂を用いた低圧注入工法により、ひび割れが補修されたコンクリートの遮塩性能を実証した。ここでは、地中構造物における補修を想定し、コンクリート表面の湿潤状態が被補修領域の遮塩性能に与える影響、および従来小型試験体中に導入した人工的なひび割れによる実験例が大多数を占めてきたことを鑑み、載荷実験後の大型 RC 試験体を対象に、曲げまたはせん断変形に起因して発生したひび割れを対象に補修を行い、当該手法による遮塩性能の回復程度を実証した。

「第 7 章 結論」では、第 3 章から第 6 章で得られた結論を総括し、本研究の結論とした。

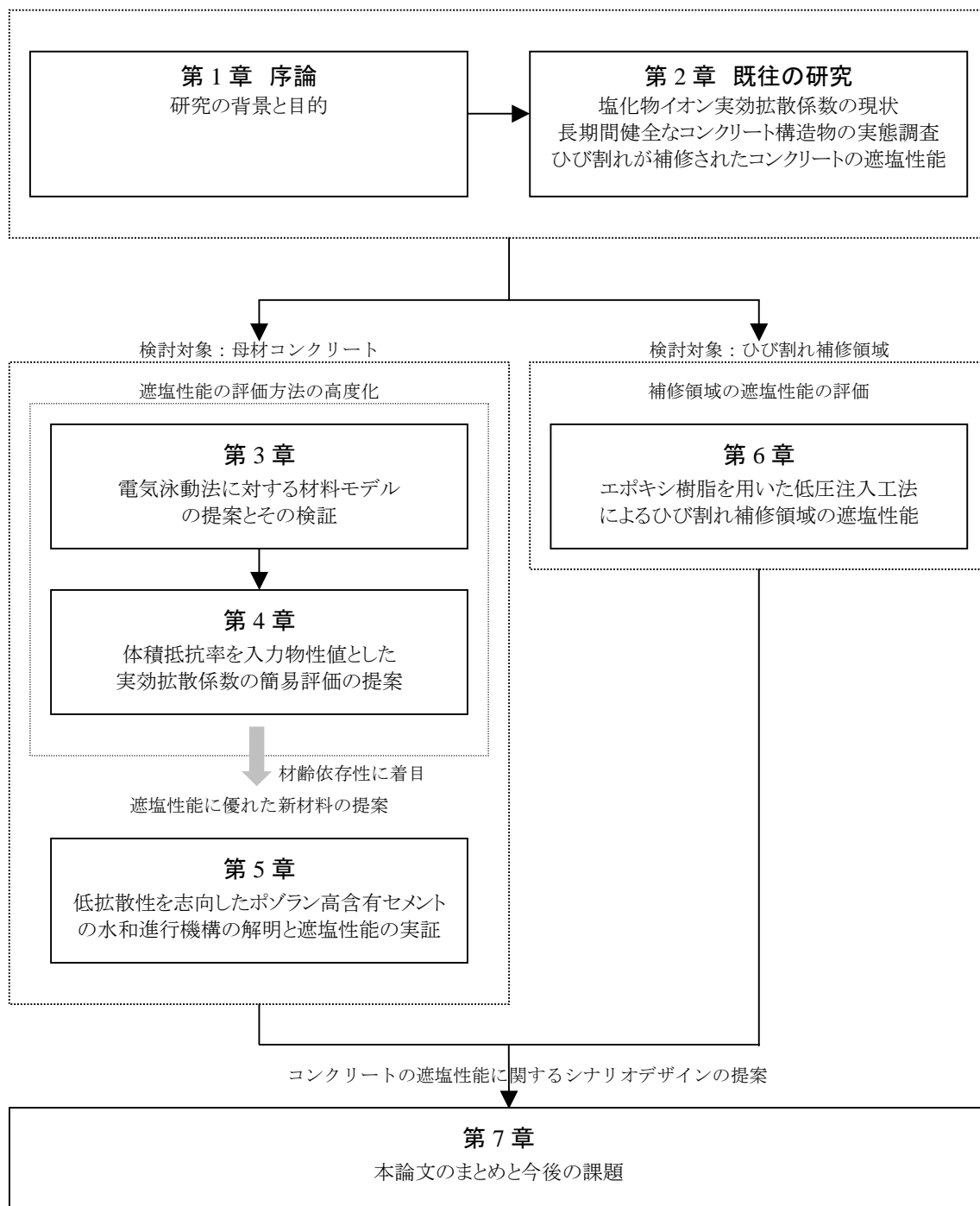


図 1-2 本論文の研究フロー

参考文献

- (1) 土木学会:2012 年制定 コンクリート標準示方書[設計編], 丸善, 2013.
- (2) 宮川豊章:コンクリート構造のシナリオデザイン コンクリート構造物を造り・つかいこなす, セメント・コンクリート, No.743, pp.7-12, 2009.
- (3) 土木学会:2013 年制定 コンクリート標準示方書[規準編], 丸善, 2013.

第2章 既往の研究

2.1 はじめに

本章では、本研究に関連する項目について、既往の知見を整理し、本研究における課題を明確にする。整理した項目は、①コンクリート中の塩化物イオン拡散係数試験方法の概要、②電気泳動法によって取得される塩化物イオン実効拡散係数と各種変動因子との関係、③長期間健全に機能してきたコンクリート構造物の調査研究、④代表的な補修材であるエポキシ樹脂によって補修されたひび割れ領域の諸性能の回復程度、である。これから、コンクリートの遮塩性能の高度化に資する課題を抽出した。

2.2 コンクリートの遮塩性能の評価^{(1),(2),(3)}

2.2.1 はじめに

本節では、先ず現行のコンクリート標準示方書における、塩害に対する照査体系について、レビューする。次に、照査を実施する際に用いる物性値の一つである、コンクリート中の塩化物イオン拡散係数に関する基本的な考え方について述べ、各種規準試験方法について述べる。さらに、本研究で用いる、電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案)(JSCE-G571-2013)(以後、電気泳動法)の特徴、およびコンクリートの基本的な影響因子(水結合材等)との関連について述べる。

2.2.2 塩害による鋼材腐食に関する照査の標準的な考え方⁽²⁾

現行のコンクリート標準示方書[設計編]では、塩害による鋼材腐食の照査に関する標準的な手順を、2編 耐久性に関する照査 の2章 耐久性照査の標準的な方法 に示している。2編の章構成を表 2-1 に示す。塩害に対する照査(2.1.4)は、照査体系(2.1.4.1)、コンクリート中の塩化物イオン拡散係数の設定(2.1.4.2)、およびコンクリート表面塩化物イオン(2.1.4.3)から構成されている。

表 2-1 コンクリート標準示方書[設計編]における塩害による鋼材腐食の照査に関する記述箇所

(a) 2編 耐久性に関する照査 の章構成

2編 耐久性に関する照査

1章	総則			
2章	耐久性照査の標準的な方法	2.1 鋼材腐食に対する照査	2.1.1 一般	
			2.1.2 ひび割れ幅に対する照査	
			2.1.3 中性化に対する照査	
			2.1.4 塩害に対する照査	
		2.2 コンクリートの劣化に対する照査	2.2.1 凍害に関する照査	
			2.2.2 化学的浸食に対する照査	
3章	一般的な環境下における構造物のかぶり			

表 2-1 コンクリート標準示方書[設計編]における塩害による鋼材腐食の照査に関する記述箇所
(続き)

(b) 塩害に対する照査の章構成

2.1.4 塩害に対する照査	2.1.4.1 塩化物イオンの侵入に伴う鋼材腐食に対する照査
	2.1.4.2 コンクリートの塩化物イオン拡散係数の設定
	2.1.4.3 コンクリート表面塩化物イオン濃度

海水等に含まれる塩化物イオンの、コンクリート中への侵入に伴う鋼材腐食に対する照査は、RC 構造物内部の鋼材位置における塩化物イオン濃度に対する鋼材腐食発生限界濃度の比から、次式にて判定することを原則としている。

$$\gamma_i \frac{C_d}{C_{lim}} \leq 1.0 \quad (2-1)$$

ここに、

γ_i : 一般に、1.0~1.1

C_{lim} : 鋼材腐食発生限界濃度(kg/m³)

C_d : 鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値(kg/m³)

C_{lim} は、単位セメント量に比例して増減するが、示方書においては、実用性に配慮し、セメントの種類毎に、水セメント比(W/C)に関する一次関数による評価式が示されている。塩化物イオンがコンクリート中を侵入する過程は、巨視的には、Fick の拡散則に従うことが、経験的に知られている。したがって、塩化物イオンの固定化の影響も含めたコンクリート中における塩化物イオンの移動の程度を拡散係数で代表し(見掛けの拡散係数という)、汀線距離等の臨海環境を境界条件として考慮し(コンクリート表面における塩化物イオン濃度という)、Fick の拡散則を解くと、次式となる。

$$C_d = \gamma_{cl} \cdot C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{0.1 \cdot c_d}{2\sqrt{D_d \cdot t}} \right) \right) + C_i \quad (2-2)$$

ここに、

C_0 : コンクリート表面における塩化物イオン濃度(kg/m³)

c_d : 耐久性に関する照査に用いるかぶりの設計値(mm)($c_d = c - \Delta c_e$)

c : かぶり(mm)

Δc_e : 施工誤差(mm)

t : 塩化物イオンの侵入に対する耐用年数(年)

γ_{cl} : 鋼材位置における塩化物イオン濃度の設計値 C_d のばらつきを考慮した安全係数。一般に

1.3, 高流動コンクリートの場合には, 1.1.

D_d : 塩化物イオンに対する設計拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

$\text{erf}(s)$: 誤差関数

コンクリート表面における塩化物イオン濃度 C_0 は, 地域や汀線距離等から, $1.0\sim 13.0\text{kg/m}^3$ の範囲で変動する. 塩化物イオンに対する設計拡散係数 D_d は, ひび割れの存在を容認し, 次式で表される.

$$D_d = \gamma_c \cdot D_k + \lambda \cdot \left(\frac{w}{l} \right) \cdot D_0 \quad (2-3)$$

ここに,

D_d : 塩化物イオンに対する設計拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

D_k : コンクリートの塩化物イオンに対する拡散係数の特性値($\text{cm}^2/\text{年}$)

γ_c : コンクリートの材料係数

λ : ひび割れの存在が拡散係数に及ぼす影響を表す係数(一般に 1.5)

w : ひび割れ幅(mm)

l : ひび割れ幅の間隔

D_0 : コンクリート中の塩化物イオンの移動に与えるひび割れの影響を表す定数($\text{cm}^2/\text{年}$)

コンクリートの塩化物イオンに対する拡散係数の特性値 D_k については、『既往のデータから水セメント比と見掛けの拡散係数について整理して得られた関係式を用いる方法, 室内実験から求める方法, 設計する構造物が置かれる自然環境と類似し, 同様な作用を受けると考えられる既設の構造物から採取したコアや暴露供試体より求める方法などがある.』⁽²⁾. コンクリート中の塩化物イオン拡散係数は, 使用材料, 配合, 養生条件や供用環境等の多くの要因によって変動し, 圧縮強度に比べると相対的にばらつきの大きい物性値であることから, 特に類似な事例に乏しい場合には, 室内試験または暴露供試体により求めることが望ましいと考えられる.

2.2.3 コンクリート中の塩化物イオン拡散係数の試験方法

土木学会では, 三つの規準試験方法を制定している. 以下に主な特徴を述べる.

(1) 実構造物におけるコンクリート中の全塩化物イオンの測定方法(案)(JSCE-G573-2013)

供用中の実構造物から, コアを採取し, 内部の全塩分濃度分布に対して Fick の拡散則を適用した回帰分析から得られる回帰係数の一つとして, 見掛けの拡散係数を把握する. 実構造物の供用環境の影響を含んでいることから, 当該構造物の設計や維持管理には, 最も適した拡散係数ではあるが, そのため異なる供用環境下には必ずしも適用できない. また, 拡散係数を把握するために, 数年~数十年単位での試験期間を要する.

(2) 浸せきによるコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数試験方法(案)
(JSCE-G572-2013)(以後、浸せき法)

濃度が10%の塩化ナトリウム水溶液(海水の塩分濃度の3倍程度)中に試験体を没し、海水中にコンクリートが設置されることを模擬した試験方法である。一定期間浸せき後、試験体内部の全塩分濃度分布に対して、Fickの拡散則を適用した回帰分析から得られる回帰係数の一つとして、拡散係数が得られ、固定化等の影響も含まれた値であることから見掛けの拡散係数と称される。この拡散係数は、(1)で示した試験方法ほどではないが、試験期間が数ヶ月から1年にわたるため、塩化物イオンが浸透すると同時にセメントの水和進行の影響を受けると考えられる。

(3) 電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案)
(JSCE-G571-2013)(電気泳動法)

一般に、コンクリート中の塩化物イオンの拡散係数は水中のその1/1000程度であり、極めて小さいことから、試験期間が長期にわたる。このことから、外部から電場を付与することによって、イオンに電気泳動現象を引き起こし、試験期間の大幅な短縮を図った急速促進劣化試験である。試験期間は、通常数週間程度であることや、①上述の試験方法(1)のように、環境作用の影響を含まないこと、②浸せき法に比べて、試験期間が短縮されることから、試験中におけるコンクリートの水和進行の影響がほぼ含まれない等の利点を有する。一方、自然環境下でのコンクリート中の塩化物イオンの浸透現象とは機構が異なることから、ここで得られた拡散係数は実効拡散係数と称され、次式を用いて、上述の(1)および(2)で得られる拡散係数(見掛けの拡散係数)に換算される。

$$D_{ae} = k_1 k_2 D_e \quad (2-4)$$

ここに、

D_{ae} :コンクリート中の見掛けの塩化物イオン拡散係数

D_e :コンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数

k_1 :コンクリート表面におけるコンクリート側、陰極側溶液それぞれの塩化物イオン濃度の釣り合いにかかわる係数

k_2 :セメント水和物中への塩化物イオンの固定化現象にかかわる係数

換算係数 $k_1 k_2$ は、結合材の種類毎に、水結合材比に関する一次関数として評価式が提示されているが、現状換算係数の設定根拠となるバックデータの数、必ずしも多くはないため、その精度と適用範囲には、十分留意する必要がある。

2.2.4 電気泳動法の概要⁽²⁾

ここでは、電気泳動法の概要について述べる。その計測概念図を図 2-1 に、本研究で用いた試験装置を、写真 2-1 に示す。シリンダー試験体より切り出した直径 100mm、厚さ 50mm の円盤状の試験体をゴム隔壁中に挿入し、挿入部の止水処理および試験体の真空脱気処理後、両端から容量が 1,000mL 程度の円筒(セル)で挟み込んだ後、PC 鋼棒で固定している。セル中には海水を模

擬した 0.5mol/L の塩化ナトリウム水溶液(概念図および写真では左側), 他方のセル中には, コンクリート中の細孔溶液を模擬した 0.3mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を注入し(概念図および写真では右側), コンクリート中へ塩化物イオンが浸入する状況を簡便に模擬している. さらに, 両セルの溶液中に電極を挿入し, 直流で 15V の電位差を付与することによって電気泳動現象を生じさせ, 塩化物イオンなどの移動を促進させている.

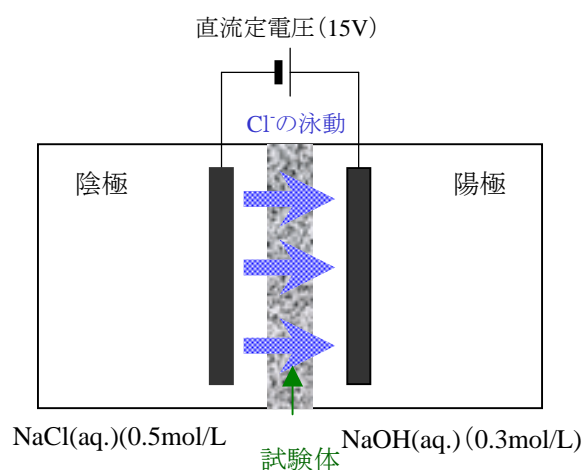


図 2-1 電気泳動試験装置の概念

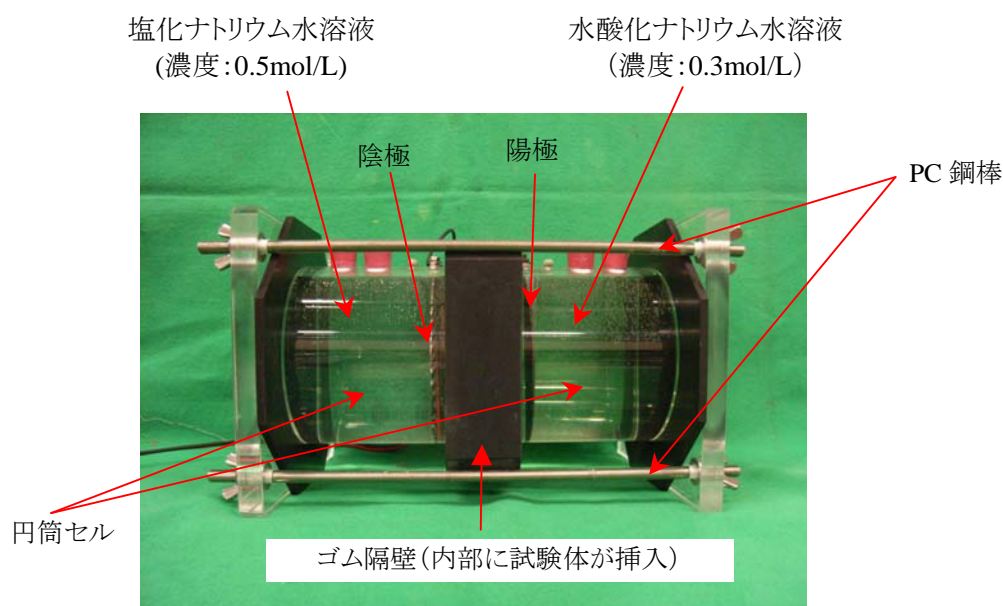


図 2-2 電気泳動法で用いられる試験装置の例

通電後, 先ず陽極側セル内溶液には, 塩化物イオンが検出されない期間がみられる. その後, 塩化物イオンが検出されると, その濃度の増加が, 通電時間に比例する期間(定常状態と称される)に移行する. 一般に定常状態では, セメント硬化体との相互作用(塩分の固定化)は, ほぼ終結し

ているとされている。塩化物イオン実効拡散係数は、定常状態における塩化物イオンの濃度の経時変化に対して、式(2-2)を適用して塩化物イオンの流束を求めた後、式(2-6)にて求められる。

$$J_{Cl} = \frac{V^{\text{II}}}{A} \frac{\Delta_{Cl}^{\text{II}}}{\Delta t} \quad (2-5)$$

ここに、

J_{Cl} : 塩化物イオンの定常状態における流束(mol/(cm²・年))

V^{II} : 陽極側の溶液体積(L)

A : 供試体断面積(cm²)

$\frac{\Delta_{Cl}^{\text{II}}}{\Delta t}$: 陽極側塩化物イオン濃度の増加割合(mol/L/年)

$$D_e = \frac{J_{Cl} R T L}{|Z_{Cl}| F C_{Cl} (\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad (2-6)$$

ここに、

D_e : 実効拡散係数(cm²/年)

R : 気体定数(= 8.31J/(mol・K))

T : 絶対温度測定値(K)

Z_{Cl} : 塩化物イオンの電荷(= -1)

F : Faraday 定数(96500C/mol)

C_{Cl} : 陰極側の塩化物イオンの濃度測定値(mol/L)

$\Delta E - \Delta E_c$: 供試体表面間の測定電位(V)

L : 供試体厚さ(mm)

以上のように、実効拡散係数は、セメント硬化体に関する塩分の固定化の影響がほとんど無いものとみなされていること、塩化物イオンの移動に関する主な駆動力が濃度勾配ではなく、電位勾配であること等、通常の塩分の浸透過程とは、その機構が異なっている。このことから、次項では、コンクリートに関する各種変動因子との関係について述べる。

2.2.5 各種変動因子がコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数に与える影響⁽⁴⁾

結合材の種類や水結合材比等のような、代表的な変動因子と、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数との関係については、「土木学会 コンクリート委員会 コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(委員長:武若耕司)」の活動の一部として、国内外の文献調査によって、38編の文献^{(5)~(43)}から計401個のデータを収集し、著者がその基本的な分析を担当した。本項では、その成果報告書(コンクリート技術シリーズ No.86 コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(338委員会)委員会報告書;土木学会から平成21年10月に公刊)への記載内容を引用することで、その分析結果を紹介する。文献調査は、次のような方針で実施した。

- ・ 海外における同様な規準試験で取得された実効拡散係数も対象とした。
- ・ コンクリート以外のセメント系材料(モルタル, ペースト)も対象とした。
- ・ 混合材として, 高炉スラグ, フライアッシュ, シリカフェュームの他に, 銅スラグ, もみ殻灰, 石炭ガス化溶融スラグなどのようにこれに準じた材料が混和されている場合も対象とした。

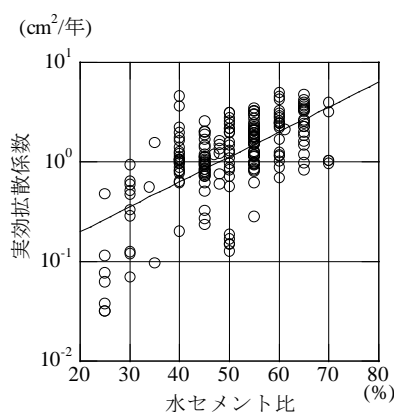
一方, 変質(ひび割れ, 中性化等が生じているもの)および改質(表面被覆材等が塗貼されたもの)した場合や, NT BUILD 492 などのように非定常場における実効拡散係数や, 拡散セル法などのように, 電位勾配が塩化物イオンの移動の主たる駆動力ではない試験方法を用いて取得した拡散係数は対象外としている。

これらから, 水結合材比, セメントの種類, 単位水量, 単位粗骨材量, 細骨材率, 養生条件, 骨材の種類(再生骨材の使用の影響)および材齢と実効拡散係数に与える影響に関する研究例が報告されているため, 以下にその概要について述べる。なお, 本文献調査は, 土木学会が推奨するデータベースフォーマットの様式⁽⁴⁴⁾においては, 一般の設計者を対象として基本 DBF のうち, グレード 2 に位置付けられる塩化物イオン実効拡散係数と, グレード 4 に位置付けられる, 材料や配合条件のような基本情報間の関連性を調べ, コンクリート標準示方書の補完的役割となるものを目指している。

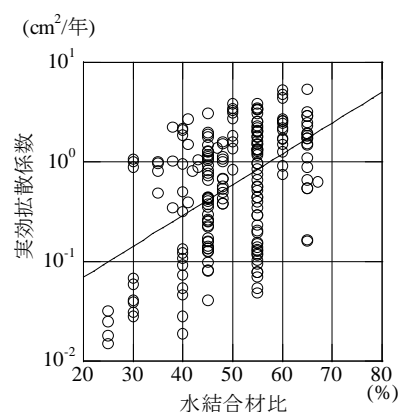
①水結合材比との関係

多くの文献において, 水セメント比または水結合材比をパラメータとした実験が実施されている。そこで, 混合材が混入されていないポルトランドセメント単体系(以下, OPC 系と称する)および高炉スラグなどが混合されたセメント系(以下, 混合系と称する)に大別して評価する。

OPC 系の場合には水セメント比, 混合系の場合には水結合材比を横軸として定義した場合の実効拡散係数の分布を図 2-3 に示す。拡散試験に供した試験体は, 全て室内試験体から取得されたものであり, 実環境下に曝露された試験体や供用中の構造物から採取したコアは含まれていないにもかかわらず, ばらつきが大きいことがわかる。実効拡散係数は, ①塩化物イオンの固定化の影響が見られないと考えられていること, ②飛沫体や干満帯などのように, 乾湿繰り返しによる水の移動を伴いながら, 塩化物イオンがコンクリート中を浸透してゆくわけではない, ことなどから, 塩化物イオンの浸透機構は見掛けの拡散係数と比べて相対的に複雑ではないと考えられている。しかし, 水セメント比または水結合材比のみでの整理では, 大きなばらつきが認められることから, これ以外の要因について検討する必要がある。また, OPC 系と混合系を比較すると, 混合系の方が小さくなっており, 高炉スラグなどの混入が, 遮塩性能上有利に作用していることがわかる。



(a)OPC 系の場合

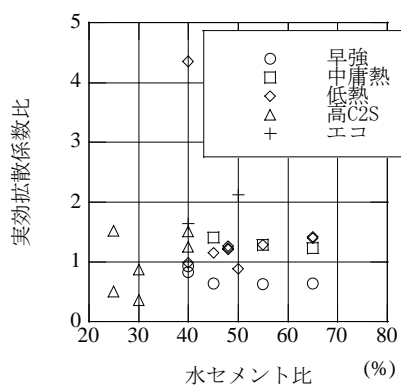


(b)混合系の場合

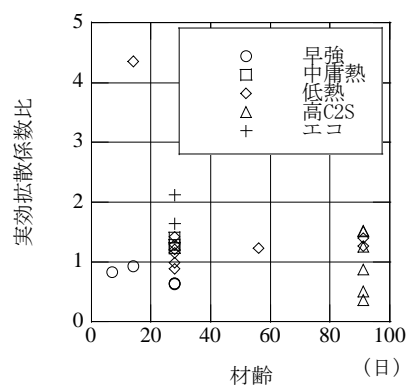
図 2-3 水セメント比または水結合材比と実効拡散係数の関係

②セメントの種類

文献 13), 20), 24), 38), 39)では, セメントの種類が, 実効拡散係数に与える影響を検討している. ここでは, それぞれ普通ポルトランドセメントの場合における実効拡散係数で除した比率を求め, 相互の比較を行った. 検討の対象となったセメントは, 早強セメント, 中庸熱セメント, 低熱セメント, 高 C_2S セメント(C_2S の含有率は低熱セメントのそれと類似し, 粉末度を $3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ および $6410 \text{ cm}^2/\text{g}$ の 2 水準に設定)およびエコセメントの 5 種類である. 横軸を水セメント比および材齢とした場合の比率の分布を図 2-4 に示す. 低熱セメントおよび高 C_2S セメントの場合には, ややばらつきがみられるものの, 概ね水セメント比や養生材齢との関連は大きくなく, 比率はほぼ $0.5 \sim 1.5$ の間の範囲にある. JIS R 5210 で規定されている早強セメント, 中庸熱セメントが使用されているコンクリートの場合には, その傾向が強い.



(a)水セメント比との関係



(b)養生材齢との関係

図 2-4 セメントの種類と実効拡散係数の関係

③単位水量

文献 37)では, 同一水セメント比で単位水量が変化した場合における実効拡散係数に与える影響を検討している. ここでは, それぞれの水セメント比において, 単位水量が最小の場合 (45% の場合は 153 kg/m^3 , 55% の場合は 161 kg/m^3 , 65% の場合は 175 kg/m^3) における実効拡散係数で除

して比率を算出し、相互比較を行った。その結果を図 2-5 に示す。W/C による傾向の相違はなく、単位水量の増加に伴い、わずかに実効拡散係数が増大する傾向がみられる。

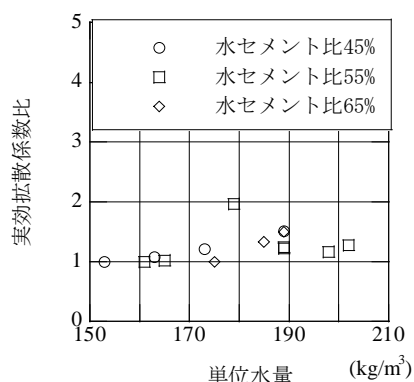


図 2-5 単位水量と実効拡散係数の関係

④単位粗骨材量

文献 19)では、同一水セメント比で単位粗骨材量が増加した場合における実効拡散係数へ与える影響を検討している。ここでは、水セメント比毎に、単位粗骨材量の平均値を基準値と位置付け 40% の場合は 942kg/m^3 、50% の場合は 952kg/m^3 、60% の場合は 948kg/m^3 、70% の場合は 877kg/m^3 、この時の実効拡散係数で除して比率を算出し、相互比較を行った。その結果を図 2-6 に示す。水セメント比による傾向の相違はなく、単位粗骨材量の増加に伴い、わずかに比率が減少、すなわち実効拡散係数が低下する傾向がみられる。この傾向は、上述の単位水量の増加によって実効拡散係数が増大する傾向と対応している。すなわち、骨材、特に粗骨材量の増大に伴い、コンクリート中の塩化物イオンは、骨材を迂回しながら浸透するために実効拡散係数が低下することを意味する。実効拡散係数は、一般にペースト、モルタル、コンクリートの順に小さくなることを指摘する研究例は複数あるが、これも上述の傾向と対応するものである。

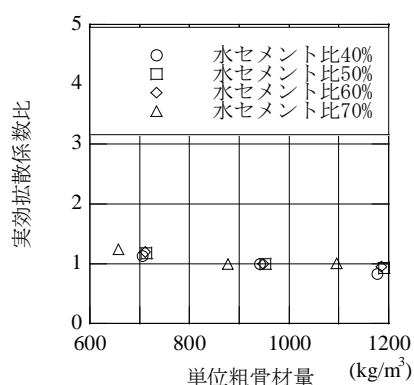


図 2-6 単位粗骨材量と実効拡散係数の関係

⑤細骨材率

文献 11)では、同一水セメント比で細骨材率が変化した場合における実効拡散係数に与える影響を検討している。ここでは、細骨材率が最小(35%)の場合の実効拡散係数で除して、比率を算出し、相互比較を行った。その結果を図 2-7 に示す。比率は 0.5～2.0 の範囲で変動しているが、水セメント比および細骨材率が変化するに伴い、比率の増減が見られ、複雑に関連している。

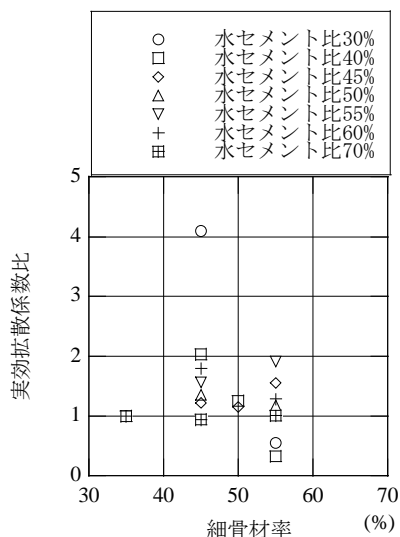


図 2-7 細骨材率と実効拡散係数の関係

⑥養生条件

養生条件の相違によって、コンクリートの各種物性が異なることは、よく知られている事実であり、実効拡散係数についても、複数の研究例が報告されている^(6), 8), 10), 15), 20), 23), 27)。ここでは、20℃の水中に養生した場合(以後、標準養生)の場合を基準値として、これで除した比率を算出し、相互比較を行った。養生条件の相違は、全養生期間(フライアッシュセメント以外は 28 日)中における湿布養生期間とした。ここで、フライアッシュセメントの場合には、全養生期間を通じて湿布養生を行っている。セメントの種類毎に分別した比率の大小関係を図 2-8 に示す。(a)は湿布養生期間が 30 日までを示しており、湿布養生の期間が 10 日未満の場合には、実効拡散係数が、標準養生の場合に比べて最大で 2 倍程度増大することを示している。(b)は、湿布養生期間が 365 日までの範囲を示している。これから、湿布養生を 30 日以上実施することにより、実効拡散係数は標準養生の場合とほぼ同等となることがわかる。

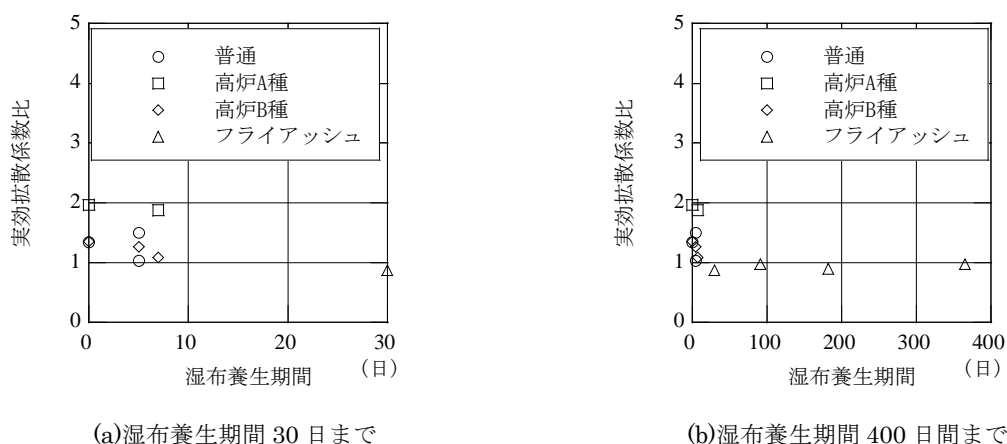


図 2-8 養生条件と実効拡散係数の関係

⑦骨材の種類(再生骨材の使用の影響)

文献 30), 31)では, 再生骨材を用いたコンクリート中の実効拡散係数に関する検討を実施している. ここでは, 通常の骨材を用いた場合の実効拡散係数で除して比率を算出し, 相互比較を行った. 文献 30)では, 再生骨材の品質を表す指標として吸水率を用いることから, ここでは横軸は吸水率とした. 算出結果を図 2-9 に示す. ばらつきがみられるものの, 吸水率に比例して, ほぼ実効拡散係数が増大していることがわかり, 骨材の吸水率が影響因子の一つとなっていることが分かる.

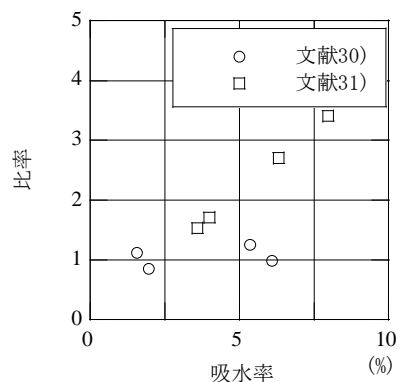


図 2-9 再生骨材を使用した場合の実効拡散係数への影響

⑧材齢

加齢に伴い, コンクリートの物性が変化していくことは, よく知られた事実であり, 実効拡散係数についても, 複数の研究例が報告されている^{(6), (10), (11), (12), (20), (23), (27)}. ここでは, OPC 系では材齢 28 日, 混合系では材齢 91 日で除して比率を求め, 材齢との関係を調べた. その結果を図 2-10 に示す. 混合系の場合には, 参考文献 43)で示す関数による回帰結果も併記した. OPC 系の場合には, 明確には材齢依存性がみられない. 一方, 混合系の場合, 加齢に伴い実効拡散係数が漸減していることが明瞭に認められると同時に, 若材齢時ではかなり値が大きくなることがわかる. 回帰結果は, 材齢 91 日以降の実効拡散係数をやや過大に評価するが, 概ねその低減傾向を表している.

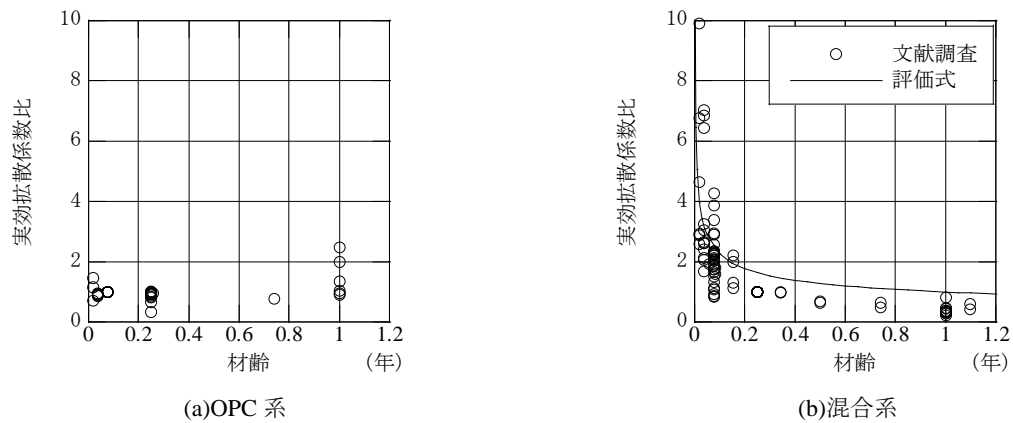
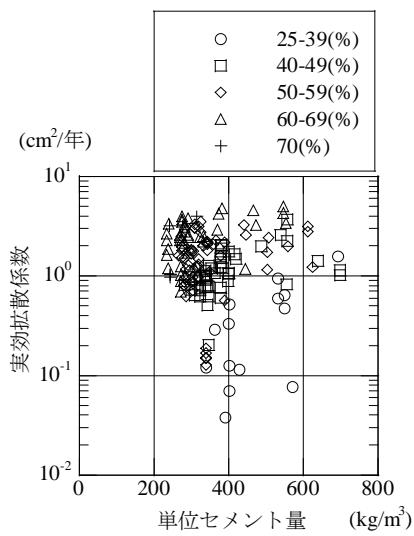


図 2-10 材齢と実効拡散係数の関係

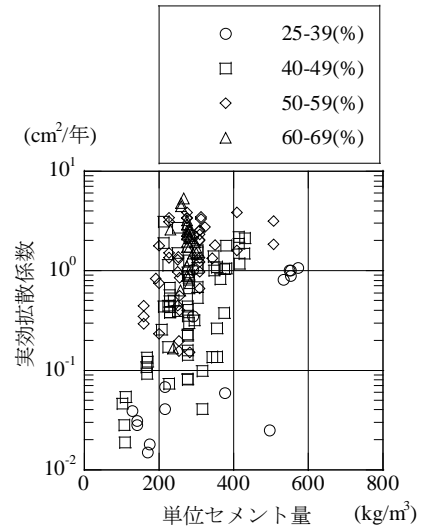
⑨実効拡散係数に影響を与える因子の統計的整理

①~⑧では、各種影響因子に関する研究例の概要を述べた。ここでは、これまでに参照した文献を含めた全文献について統計的な整理を行い、各種因子が実効拡散係数へ与える影響の程度を把握する。ここでは因子として、水セメント比(水結合材比)、単位セメント量、単位水量、単位細骨材量、単位粗骨材量、細骨材率および材齢とし、因子毎に単純回帰分析を実施した。厳密には各因子間には相関があるため、独立した変数としては取り扱えないことから、ここでは、大まかな傾向を把握することを目的に分析を実施した。

まず、全文献の中で、単位セメント量、単位水量、単位細骨材量、単位粗骨材量、細骨材率および材齢が公表されているデータに対して、これらと実効拡散係数との関係を OPC 系、混合系毎に分けて図化したものを図 2-11~図 2-16 に示す。ここでは OPC 系の場合には水セメント比、混合系の場合には水結合材比が、それぞれ 25%~39%、40%~49%、50%~59%、60%~69%および 70%の場合について分別して示している。

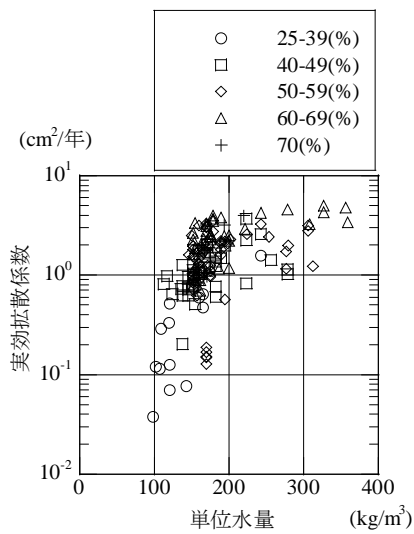


(a)OPC 系

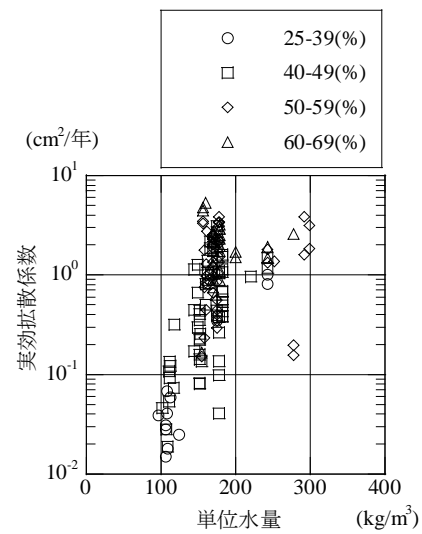


(b)混合系

図 2-11 単位セメント量と実効拡散係数の関係(全文献データより)



(a)OPC 系



(b)混合系

図 2-12 単位水量と実効拡散係数の関係(全文献データより)

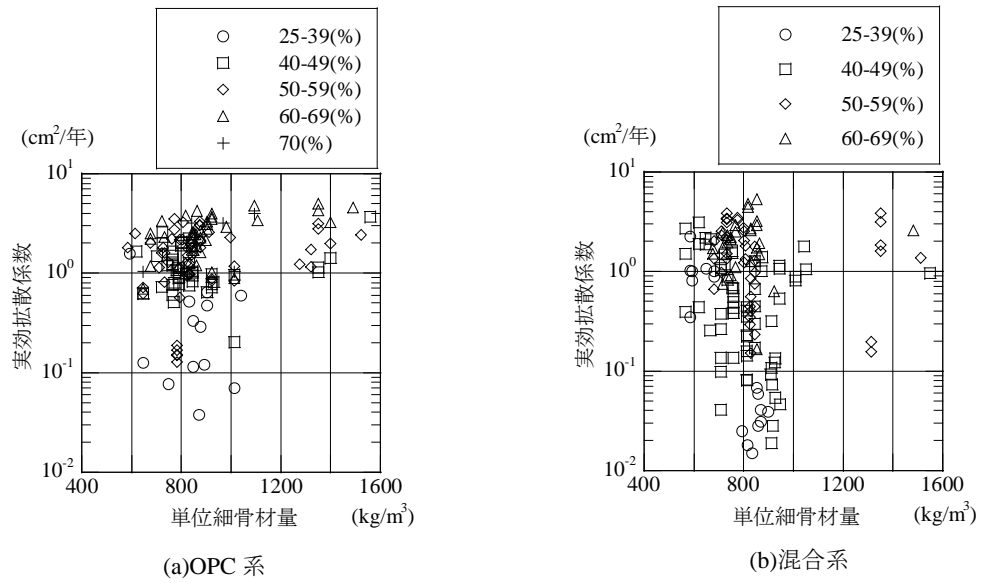


図 2-13 単位細骨材量と実効拡散係数の関係(全文献データより)

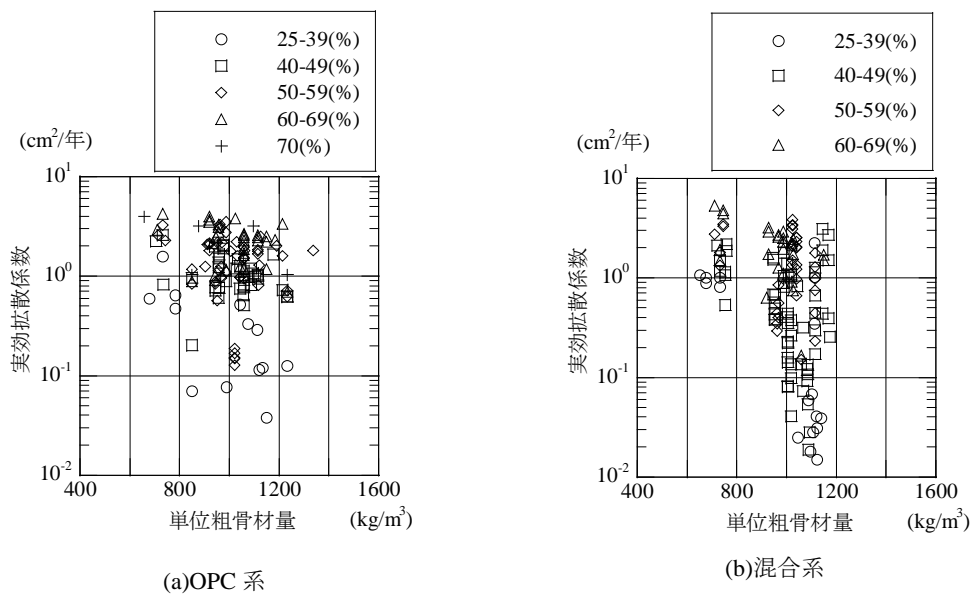
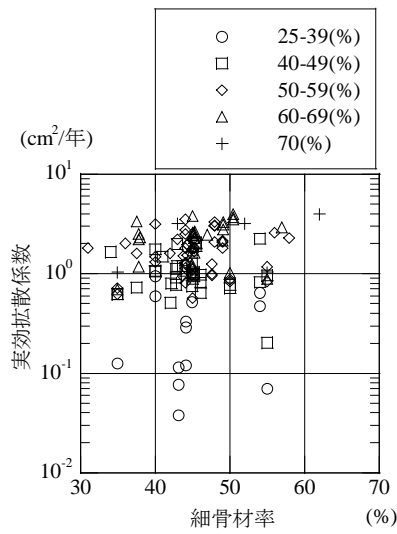
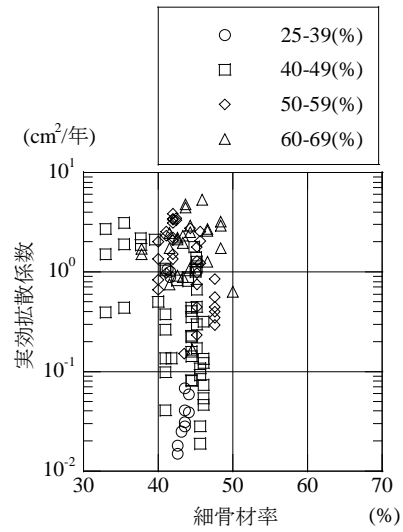


図 2-14 単位粗骨材量と実効拡散係数の関係(全文献データより)

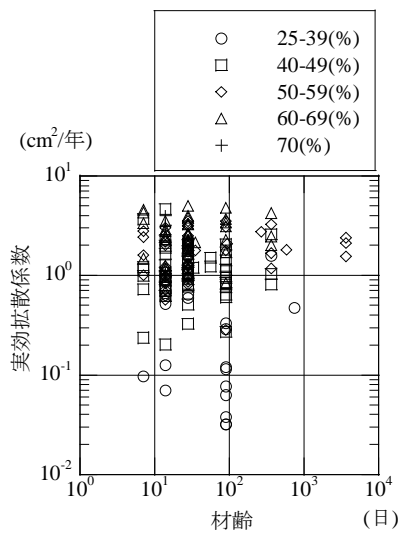


(a)OPC 系

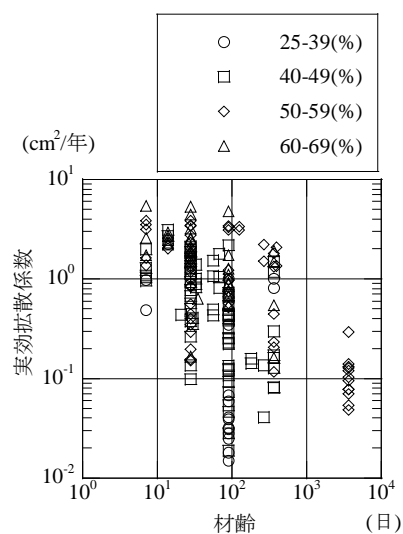


(b)混合系

図 2-15 細骨材率と実効拡散係数の関係(全文献データより)



(a)OPC 系



(b)混合系

図 2-16 材齢と実効拡散係数の関係(全文献データより)

OPC 系については単位水量, 混合系については単位セメント量, 単位水量, 単位粗骨材量および材齢と実効拡散係数には, 関連が見られるが, それら以外の因子については, 明瞭な関係は不明である. このため, 各因子と実効拡散係数間の単純回帰分析を実施して関連の有無を調べた. 分析結果の概要を図 2-17 に示す. これは, 因子毎に, 分散比を F 限界値で除した値を比較したもの

のであり、この値が1以上の場合、関連有と認められ、またその絶対値が大きいほど、その関連性が強いことを意味する。これから、OPC系では、水セメント比、単位水量、細骨材率、単位粗骨材量および単位セメント量と関連を有し、かつこの順序で関連性が大きいことが明らかとなった。一方混合系では、水結合材比、単位水量、材齢、単位セメント量、単位粗骨材量と関連を有し、かつこの順序で関連性が大きいことが確認された。

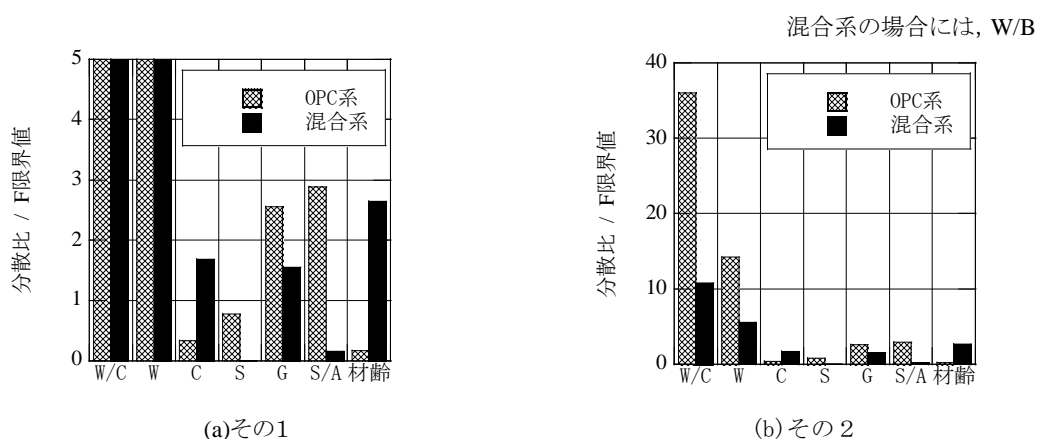


図 2-17 各因子と実効拡散係数の関連の有無(全文献データより)

本項をまとめると、以下のようになる。

- ・ コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数は、水セメント比または水結合材比以外の因子による影響がみられるため、これらのみを説明変数とした回帰式での評価では、見掛けの拡散係数の場合と同様、かなりのばらつきを有するため、これら以外の因子を考慮する必要がある。
- ・ 回帰分析の結果から、混和材を含まないセメントでは、水セメント比の他に、単位水量、細骨材率、単位粗骨材量および単位セメント量と関連を有し、かつこの順序で関連性が大きい。一方、フライアッシュセメント等の混合セメントでは、水結合材比、単位水量、材齢、単位セメント量、単位粗骨材量と関連を有し、かつこの順序で関連性が大きい傾向がみられた。

以上のことから、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数に対する影響因子として、結合材の種類および水結合材比に加え、材齢および単位セメント量や単位骨材量等の単位量について考慮してゆく必要がある。

2.3 長期間健全に機能してきたコンクリート構造物の実態調査⁽⁴⁵⁾

2.3.1 はじめに

2.2 では、コンクリートの遮塩性能に関する規準試験方法の概要を述べた後、最も一般性を有する塩化物イオンの実効拡散係数と、水結合材比等のような代表的な変動因子との関係について紹介してきた。本項では、長期間健全に機能してきたコンクリート構造物に関する著名な調査結果から、長期耐久性を有していたコンクリートの特徴について、主に参考文献⁽⁴⁵⁾(コンクリートの長期耐久性 一小樽港百年耐久性試験に学ぶ一、長瀧重義 監修;技報堂より公刊)中で紹介されて

いる研究を、セメント水和反応の制御技術の開発という観点から、改めてその要点を述べたものである。

2.3.2 ポルトランドセメントコンクリートの長期耐久性

(1)小樽港 100 年コンクリート

我が国において、長期間健全に機能してきたコンクリート構造物の事例調査研究に関する代表的なものの一つであり、土木学会の「小樽港コンクリート耐久性調査委員会」(委員長:長瀧重義)による活動成果である。これは、明治 29 年北海道小樽港において、廣井 勇が計画・開始したコンクリート耐久性試験において、100 年間継続して曝露されてきた試験体の物理・化学特性を調査したものである。この調査委員会の検討では、現行の基準のセメントを用いたコンクリートは、その早期強度を確保するために、長期耐久性を犠牲にしている可能性があると結論づけており、強度発現特性すなわち、セメントの水和進行特性と耐久性には密接な関連があると指摘している。小樽港コンクリートの特徴を列举すると、以下のようになる。

- ・ 単位水量が少ない。
- ・ 丁寧に締固められていたこと
- ・ ポゾラン(火山灰等)が混入している
- ・ セメントが粗粒であること

前者二項目については、コンクリートを良質なものにするための基本的な留意事項であるが、100 年以上の材齢を経た今も健全であることから、改めてその重要性を認識させられる。ポゾランの混入による反応(ポゾラン反応)もよく知られていることであるが、材齢 100 年のオーダーで見た場合も、強度の増進に重要な役割を担っていることが明らかとなった。セメントが粗粒であること(ブレーン値に換算して $1000\sim1500\text{cm}^2/\text{g}$ 程度)は、水和が迅速ではないものの、持続的に進行することにより、強度の増進が長期にわたった原因となっている。これから、現在のセメントのように粒度の細かいセメントは早期強度発現には優れるものの、比較的短期間で水和反応がほぼ終了し、その後の強度の低下が生じる恐れがあると指摘しており、セメント自身の性質に関する検討が、コンクリートの長期耐久性を実現するための重要な項目の一つであるとしている。

(2)Mehta らによるコンクリートの耐久性の検討^{(46),(47),(48)}

Mehta らは、海洋に曝されたポルトランドセメントコンクリートの劣化について調査した結果、コンクリートの長期耐久性を決定する最も重要な特性は、浸透性(permeability)で、材料の選定については、以下のような点に留意すべきであるとしている。

- ・ ポゾランや高炉スラグ微粉末等を混和すること
- ・ セメントの成分中で、 C_3A の含有量を過度に多くしないこと。

(3)室蘭北防波堤コンクリート⁽⁴⁹⁾

材齢 60 年程度の防波堤のコンクリートを採取し、その物理・化学特性を調査した。ここでは、高炉スラグを 15~30% 含有した高炉スラグセメント、混和材量として火山灰が用いられている。分析結果から、細孔径は一般のコンクリートよりも小さく、火山灰の混和によるポゾラン反応が有効に作用し、緻密な水和組織が形成されたため、長期耐久性を有していたものと考えられた。

(4)横浜港新港埠頭岸壁コンクリート^{(50),(51)}

材齢 80 年程度の埠頭のコンクリートを採取し、調査した。用いられた材料の特徴としては、セメントの粒径が比較的大きいために、水和がゆっくりと長期にわたって進行し、緻密な硬化体組織が生成したために、長期耐久性を有していたものと考えられる。

(5)材齢 136 年のコンクリート⁽⁵²⁾

現在のポルトランドセメントに比べて、粗いセメント粒子が用いられており、分析の結果から、未水和および部分水和セメントクリンカーが多数存在することが確認された。これから、粗いセメント粒子が長期にわたり、水和反応を持続させ、その結果コンクリートの密実性を高め、強度・耐久性に優れたコンクリートを生み出したと考えられた。

(6)小野田セメント 50 年・秩父小野田 100 年試験^{(53),(54),(55)}

セメントのブレン値が $2730\text{cm}^2/\text{g}$ の粗粉型セメントと $4200\text{cm}^2/\text{g}$ の微粉型セメントを用いたコンクリートの強度発現特性について検討した。粗粉型セメントを用いたコンクリートは、材齢 10~20 年にかけて強度が増進しているが、微粉型セメントを用いた場合は、初期の強度発現は著しいものの、材齢 3 年程度でピークを示し、その後は低下傾向にあった。また、高炉セメントの場合、高炉スラグの反応により材齢 10 年程度まで強度増進がみられることが判った。

2.3.3 古代コンクリートの長期耐久性^{(56),(57)}

古代コンクリートの長期耐久性に関する代表的な調査研究としては、米国の DOE (エネルギー省) や CEO (欧州共同体委員会) と Taylor Woodrow Construction Ltd. との共同基金によって実施された研究がある。これは、欧州圏内 (ユーゴスラビア、イタリア、ギリシャ等) に現存する古代コンクリートの試料を採取して調査したものである。最近では、青柳正規文化庁長官を中心とした「東京大学ソマ・ヴェスヴィアーナ、ローマ時代遺跡調査プロジェクト」⁽⁵⁸⁾において、イタリア ナポリ近郊のヴェスヴィアーナ山にある古代ローマ時代の遺跡調査が進められており、これを受け、土木学会コンクリート委員会 ローマコンクリート調査小委員会 (委員長: 坂井悦郎) において、2000 年程度経過したセメント系材料の物理・化学特性に関する調査が行われた。ここでは、古代コンクリートが現存している、すなわち長期耐久性を有している主な理由として、以下のように結論づけている。

- ・ 低水セメント比で作られており、空隙率が小さい。
- ・ 骨材の品質が良く、形状が丸く、体積割合で 70%~80% となるように配合されている。また、骨材は分級され、洗浄して用いられていたことが推察される。
- ・ 1.0mm~5.0mm の細かい骨材と 5.0 mm ~20mm の粗い骨材が組み合わせて用いられている。
- ・ 骨材がセメント中に均等に分布して、その付着が良好である。

これらは、古代コンクリート特有な特徴ではなく、現在のコンクリートの配合・施工の上でも重要な基本事項である。次に、セメントマトリックスの化学分析結果を概説すると、以下のようであった。

(1)コンクリートは大別して 4 種類のセメントから作られている。

- ・ ポゾラン系セメント (CaO または Ca(OH)_2 と火山灰等のようなポゾラン材とする混合セメント)
- ・ C_2S セメント
- ・ CaO 系セメント (気硬性セメント)

- ・ 石膏系セメント

(2)古代セメントの硬化のメカニズムは、炭酸化およびポゾラン反応である。

これらの調査結果から、長期耐久性を見込めるセメントは、その硬化のメカニズムとして、**C-S-H** が炭酸化し、炭酸カルシウムとなっていること、あるいは同時にポゾラン反応が見込まれる材料が使用されていた。特に、ローマコンクリート調査小委員会の調査結果から、既往の古代コンクリートの長期耐久性に関する文献調査結果も併せ、古代コンクリート中に生成された **C-S-H** が、数千年程度安定した状態で存在していたことを実証している。一方で、これらの機械的性質は、圧縮強度： $2\sim 7\text{N/mm}^2$ 、静弾性係数： $0.8\sim 5.0\text{kN/mm}^2$ の範囲にあり、現代のポルトランドセメントを使用した一般的な配合によって作成されたコンクリートのその 1/10 程度である。このことから、長期耐久性を志向したセメント系材料としては、現行のポルトランドセメントに比べて、相対的に炭酸化またはポゾラン反応が顕著となるように材料設計を行うことが望ましいといえ、放射性廃棄物の処分施設における人工バリア材においては、上述の材料設計思想に基づいたセメント系材料の適用が見込まれており、ベースセメントとして、低熱ポルトランドセメントを、混和材として、フライアッシュや石灰石微粉末が高割合で混合された結合材を使用したモルタルの物理・化学特性に関する検討が行われている^{(59),(60)}。

2.4 ひび割れが補修されたコンクリートの性能について

2.4.1 ひび割れ補修

2.3 では、長期耐久性を有していたコンクリートに用いられていたセメントの化学成分や鉱物組成、さらには配合条件等に関する概要を述べた。実構造物においては、中小地震、温度応力、乾燥収縮等の様々な原因で、コンクリートにひび割れが生じることが現実的であり、 $0.2\text{mm}\sim 0.3\text{mm}$ 以上のひび割れが検知された場合、補修を実施することは日常的といえる。このことから、母材コンクリートに加え、被補修領域の性能を適切に評価することは、合理的かつ経済的な維持管理を実施する上で重要である。このことは、被補修領域における式(2-3)の右辺第 2 項の D_0 を、定量的に評価することに他ならない。

コンクリートに生じたひび割れに対する補修のためには、既に多くの工法が提案されており、ひび割れ被覆工法、注入工法、および充てん工法に大別される⁽⁶¹⁾。このうち、鋼材が腐食または損傷せず、ひび割れ幅が数 mm 未満の比較的軽微な場合には、注入材を低圧・低速でひび割れ内部へ注入を行う注入工法が適用される場合が多く、注入材には、エポキシ樹脂やアクリル樹脂のような有機系、セメント系およびポリマーセメント系など多種多様であるが、エポキシ樹脂が採用されることが多いのが現状である。

本項では、現状最も実績の高いエポキシ樹脂を使用した低圧注入工法によって、ひび割れが補修された領域の物理・化学特性の回復程度に関する現状について述べる。

2.4.2 エポキシ樹脂の注入効果に関する現状

①エポキシ樹脂の注入性状

エポキシ樹脂をひび割れ表面から注入する場合、その注入性状(補修材がどの深さまで浸透するか)は、補修の効果に直結する性質であると共に、補修の実施計画等にも関連する。瀬野ら⁽⁶²⁾、⁽⁶³⁾は、ひび割れ幅、補修材の粘度、注入時の圧力、ひび割れ面の粗さに着目した実験を行い、注入特性は、ひび割れ幅の二乗に比例し、注入圧力に比例し、補修材の粘度の逆数に比例した実験式を提案している。さらに、ひび割れ面の粗さをフラクタル次元で定量的に評価し、実験式の高精度化を図っている。

②補修後の基本的な力学性状

国枝ら⁽⁶⁴⁾、⁽⁶⁵⁾は、JIS A 6024(建築補修用注入エポキシ樹脂)に準拠し、無筋のコンクリート製梁を作成し、(i)1mm 幅を想定したひび割れ表面の粗度、(ii)試験体の寸法の影響、(iii)レイタンスを想定した脆弱な層を有する場合、および(iv)エポキシ樹脂の材齢が、コンクリート梁の曲げ強度等に与える影響を実験的に検討している。その結果、(i)硬化後のエポキシ樹脂の強度やセメントペーストや骨材との付着強度は、コンクリートのそれよりも大きいために、ひび割れが生じていない健全な試験体に比べて、試験体の寸法に拠らず曲げ強度が 1.2~1.4 倍、破壊エネルギーが 1.2 倍程度増大すること、(ii)レイタンスを想定した脆弱な層が存在すると、曲げ強度等が著しく低下すること、(iii)エポキシ樹脂で補修後 1 日時点では、樹脂の硬化が不十分なことから、曲げ強度の向上が見られないが、補修後 2 日以降は、基準の 7 日時と同等な曲げ強度等を発揮すること、材齢 2 か月および 24 か月時点では、曲げ強度が 1.3 倍、破壊エネルギーが 1.5~1.8 倍向上することを明らかにしている。さらに、補修による曲げ強度等の向上の機構を解明するために、剛体ばねモデル(RBSM)による解析的検討を実施し、被補修領域の粗骨材の位置によって、破壊の性状が変動することを示している⁽⁶⁶⁾。

③補修後の耐久性能

補修領域の耐久性能に関する研究例もみられる。田中ら⁽⁶⁷⁾、⁽⁶⁸⁾、⁽⁶⁹⁾は、気温の日変動に伴う温度応力によって生じる補修領域の疲労に対する耐久性能について、実験的検討を行っている。その結果、(i)疲労振幅が大きい場合、補修領域の疲労破壊の可能性があること、(ii)相対的に気温の高い状況下で疲労破壊の可能性が高まり、破壊モードも補修材は、近傍のコンクリート部分から補修材自身へと変化すること、(iii)エポキシ樹脂の材料劣化に伴う耐疲労特性の低下の原因は、熱および水の複合作用であると結論付けている。

星野ら⁽⁷⁰⁾は、幅が 2mm 程度のひび割れを補修した領域における遮塩性能(D_0)および炭酸化について検討し、エポキシ樹脂の浸透深さが表面から 10mm 未満の場合には、十分な補修効果が見込めないとしている。北山ら⁽⁷¹⁾は、エポキシ樹脂で補修した RC 試験体に対して、乾湿繰返しと塩水浸せきによる腐食促進試験を行い、補修による遮塩効果を検証している。その結果、鉄筋の腐食減量は、試験体のコンクリートの品質(水セメント比)によって変動するが、水セメント比が 55% および 70% の場合には、ひび割れが無い健全な場合とほぼ同等か、それよりも小さいことが示されている。

④補修後の RC 部材の力学性能

伊東ら⁽⁷²⁾や永山ら⁽⁷³⁾は、RC 梁の表面から、ごく小さい孔を主筋付近まで設け、そこからエポキシ

樹脂を注入して補修を実施した場合、曲げ耐力等の RC 部材の力学特性に与える影響を実験的に検討している。その結果、(i)破壊モードがせん断破壊／曲げ破壊のいずれの場合においても、補修を行うことにより、耐力、靱性およびエネルギー吸収能のいずれもがほぼ回復すること、(ii)コンクリートの強度が小さい場合や、鋼材として丸鋼が用いられている場合にも有効であり、耐力等の力学特性が大幅に改善されることを示している。さらに、鬼束⁽⁷⁴⁾らは、実構造物で供用された補修材(表面被覆材や断面修復材)の耐候性についてエポキシ以外の材料も含めた調査を行い、遮塩効果(D_0)は概ね 20 年程度は維持されるとしている。

2.5 本研究の課題

2.2~2.4 の結果から、抽出された課題は、次のようにまとめられる。

- (1)電気泳動法から評価される塩化物イオン実効拡散係数は、構造物の環境作用の影響を受けず、見掛けの拡散係数よりも一般性の高い物性値であり、計測に要する期間も相対的に短縮可能な、急速促進試験方法と位置付けられる。しかし、臨海コンクリート構造物において海水中の塩化物イオンが浸透する場合とは、その浸透機構が異なるため、その機構を改めて見直す必要がある。また、最近では遮塩性能に優れる高緻密性の材料開発がより活発化しており、電気泳動法を用いても、試験期間が数ヶ月以上要する事例が増えており、簡易な方法による実効拡散係数の推定方法の開発が望まれている。
- (2)長期間健全に機能してきたコンクリート構造物の事例調査から、長期耐久性が担保されるコンクリートのあるべき姿が明らかになりつつある。しかし、事例調査では、セメントの水和進行機構が不明であることから、室内実験を実施、若材齢から長期材齢までのセメントの水和進行機構、および強度特性や遮塩性能に代表される耐久性能を解明する必要がある。
- (3)実コンクリート構造物においては、様々な原因でひび割れが発生することが日常的であることから、(1)および(2)で述べた無垢な母材コンクリートに関する検討のみならず、ひび割れが補修された領域の遮塩性能を把握することは、合理的かつ経済的な維持管理のためには必須である。しかしながら、被補修領域の力学特性等に関する研究例は散見されるものの、遮塩性能に関する研究例は少ないため、実証的な検討が必要である。

参考文献

- (1) 土木学会:2013 年制定 コンクリート標準示方書[規準編], 丸善, 2013.
- (2) 土木学会:2012 年制定 コンクリート標準示方書[設計編], 丸善, 2013.
- (3) 土木学会 コンクリート委員会 コンクリート標準示方書改訂小委員会:2012 年制定 コンクリート標準示方書改訂資料 ー基本原則編・設計編・施工編ー, コンクリートライブラリー138, 丸善, 2013.
- (4) 土木学会 コンクリート委員会 コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会: コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(338 委員会)委員会報告書, コンクリート技術シリーズ No.86, 2009.

- (5) 山路 徹, 審良善和, 大里睦男, 森 晴夫:異なる試験方法により求めた銅スラグ細骨材コンクリートの塩化物イオン拡散係数の比較, コンクリート技術シリーズ No.85, 2009.
- (6) 杉山隆文, Sorn Vira, 辻 幸和, 大城 武:フライアッシュコンクリートの塩分浸透性の迅速評価に関する電気泳動法の適用, 土木学会論文集, No.711/V-56, pp.191-203, 2002.
- (7) 小根澤淳志, 加藤佳孝, 魚本健人:コンクリートの熱特性を活用した塩化物イオン拡散係数推定に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1913-1918, 2006.
- (8) K.O. Ampadu, K. Torii, M. Kawamura : Beneficial Effect of Fly Ash on Chloride Diffusivity of Hardened Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol29, No.4, pp.585-590, 1999.
- (9) A. Delagrave, J. Marchand and E. Samson : Prediction of Diffusion Coefficients in Cement-Based Materials on the Basis of Migration Experiments, Cement and Concrete Research, Vol.26, No.12, pp.1831-1842, 1996.
- (10)松井 淳, 松村卓郎, 高畠正治, 五月女 敦:フライアッシュセメントの塩化物イオン拡散係数の材齢依存性, 第 62 回セメント技術大会講演要旨 2008, pp.238-239, 2008.5
- (11)井上大輔, 杉山隆文, 島袋浩明, 野尻拓男:海岸構造物用フライアッシュコンクリートの塩分浸透性, 土木学会 第 56 回年次学術講演会概要集, V-281, pp.562-563, 2003.
- (12)高見 満, 杉山隆文, Sorn Vira, 山田義智:フライアッシュを細骨材の一部に代替使用したコンクリートの塩分浸透評価, 土木学会 第 57 回年次学術講演会概要集, V-530, pp.1059-1060, 2002.
- (13)名和豊春, 吉田 行, 田口史雄, 渡辺 宏:セメント硬化体の塩化物イオン透過性に及ぼすセメント種類の影響, 土木学会 第 58 回年次学術講演会概要集, V-047, pp.93-94, 2003.
- (14)前原 聡, 杉山隆文, 高見 満, 辻 幸和:コンクリート中で電気泳動する塩化物イオンの拡散係数の時間依存性, 土木学会 第 58 回年次学術講演会概要集, V-002, pp.3-4, 2005.9
- (15)前田 聡, 武若耕司, 北畠裕之:電気泳動試験によるコンクリートの塩化物イオン拡散係数の推定, 土木学会 第 58 回年次学術講演会概要集, V-003, pp.5-6, 2005.
- (16)審良善和, 山路 徹, Nguyen Nam Thang, Tran Nam:ヴェトナムで製造されたコンクリートの塩化物イオン拡散性状, 土木学会 第 60 回年次学術講演会概要集, V-194, pp.387-388, 2005.
- (17)小倉孝道, 池津和弘, 下村 匠:各種方法で求めたコンクリートの塩化物イオン拡散係数の比較, 土木学会 第 60 回年次学術講演会概要集, V-190, pp.379-380, 2005.9
- (18)(社)セメント協会:各種セメントを用いたコンクリートの耐久性に関する研究, コンクリート専門委員会報告 F-55, 2008.
- (19)北畠裕之, 前田 聡, 武若耕司, 山口明伸:コンクリート中の塩化物イオンの泳動に及ぼす骨材の影響, 土木学会 平成 15 年度西部支部研究発表会概要集, V-18, pp.A446-447, 2004.
- (20)金 東爽, 林 采龍, 梁 承奎, 柳 在相, 李 宗烈, 山田一夫:電気促進試験による塩化物イオンの拡散係数に及ぼすコンクリートの養生材齢の影響, 太平洋セメント研究報告, Vol.147, pp.12-19, 2004.
- (21)村田陽子, 杉山隆文, 辻 幸和:凍結融解作用を受けたフライアッシュコンクリートの塩化物イ

- オン浸透性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.21, No.2, pp.1081-1086, 1999.
- (22)高 鳴笛, 濱田秀則, 佐川康孝, 壇 康弘: 高炉セメントコンクリートの塩化物イオン拡散係数評価に関する考察, 土木学会 第 64 回年次学術講演会概要集, V-084, pp.165-166, 2009.
- (23)T. Sugiyama, T. Tsuji, T. W. Bremner : Relationship between Coulomb and Migration Coefficient of Chloride Ions for Concrete in a Steady-State Chloride Migration Test, Magazine of Concrete Research, Vol.53, No.1, pp.13-24, 2001.
- (24)吉田 行, 田口史雄, 渡辺 宏: 高炉スラグ微粉末を用いた改質ビーライト系セメントコンクリートの塩分浸透性, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.639-644, 2002.
- (25)河野広隆, 渡辺博志, 丁 海文, 安 泰松: 高強度コンクリートの塩分浸透性と電気比抵抗特性に関する研究, 第 55 回セメント技術大会講演要旨 2001, pp.166-167, 2001.
- (26)細川佳史, 山田一夫, 高見 満, 杉山隆文: 浸せき法および電気泳動法により評価した塩化物イオン拡散係数に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.725-730, 2003.
- (27)杉山隆文, 辻 幸和: 電気泳動試験による高強度フライアッシュ人工骨材(HFA 骨材)コンクリートの塩分浸透性, 材料, Vol.52, No.2, pp.198-203, 2003.
- (28)大即信明, 久田 真, 大谷隆之, 丸山俊夫: 電気泳動実験によるモルタル中の塩化物イオン拡散係数の推計, 土木学会論文集, No.592/V-39, pp.97-105, 1998.
- (29)高 鳴笛, 濱田秀則, 村上英明, 壇 康博, 伊与田岳史: 高炉セメントコンクリートの塩化物イオン拡散係数に関する実験的検討, 土木学会 平成 20 年度西部支部研究発表会概要集, V-043, pp.829-830, 2009.
- (30)山井孟志, 岡村雄樹, 舌間孝一郎, 大迫健一: 再生骨材を用いたコンクリートの塩化物イオン透過性に関する基礎研究, 第 34 回土木学会関東支部技術研究発表会概要集, V-046, 2007.
- (31)(社)土木学会 コンクリート委員会 電力施設解体コンクリート利用検討小委員会: 電力施設解体コンクリートを用いた再生骨材コンクリートの設計施工指針(案), 資料編Ⅲ 再生骨材コンクリートの特性, コンクリートライブラリー No.120, 2005.
- (32)久田 真, 大即信明, N. B. Diola, 桐山和晃: コンクリート中の塩化物イオンの電気泳動に及ぼす骨材の影響, 土木学会論文集, No.599/V-40, pp.71-80, 1998.
- (33)松井 淳, 山下純成, 五十畑達夫: ポゾラン高含有セメントの材齢 10 年時における物理特性, 土木学会 第 63 回年次学術講演会講演概要集, V-329, pp.657-658, 2008.
- (34)松井 淳, 山下純成, 五十畑達夫: ポゾラン高含有セメントの材齢 10 年時における物理特性(その 2), 土木学会 第 64 回年次学術講演会講演概要集, V-241, pp.479-480, 2009.
- (35)松井 淳, 山下純成: ポゾランを混入した低熱ポルトランドセメントの材料特性 —ポゾラン置換率が 50% の場合における材齢 10 年時の遮塩性能—, 電力中央研究所報告, 研究報告: N08049, 2009.
- (36)北島裕之, 前田 聡, 武若耕司, 山口明伸: 通電によるコンクリート中の塩化物イオンの泳動に

- 及ぼす諸要因, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.737-742, 2003.
- (37)杉山隆文, 高見 満, R. Worapatt: 単位水量の増加がコンクリートの塩分浸透性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.819-824, 2004.
- (38)W. Ritthichauy, T. Sugiyama, Y. Tsuji: Study on the Influence of Various Inorganic Salts on Ion Transport in Cement-Based Material, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.915-920, 2004.
- (39)森 大介, 細川佳史, 山田一夫, 山田義智: 逆解析による塩化物イオンの実効拡散係数・非線形固定化パラメータの推定ならびにその妥当性評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.703-708, 2005.
- (40)小川由布子, 宇治公隆, 上野 隆: 電気泳動による実効拡散係数を用いたフライアッシュモルタル組織の緻密化の評価, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.157-162, 2009.
- (41)C. C. Tang : A Comparison of Transport Properties for Concrete Using the Ponding Test and the Accelerated Chloride Migration Test, Materials and Structures, Vol.38, No.3, pp.313-320, 2005.
- (42)M. Castellote and C. Andrade : Round-Robin Test on Methods for Determining Chloride Transport Parameters in Concrete, Materials and Structures, Vol.39, No.10, pp.955-990, 2006.
- (43)P. Mangat, B. Molloy : Prediction of Long Term Chloride Concentration in Concrete, Materials and Structures, Vol.27, pp.338-346, 1994.
- (44)土木学会 コンクリート委員会 耐久性データベースフォーマット作成小委員会: コンクリートの耐久性に関する研究の現状とデータベース構築のためのフォーマットの提案, コンクリートライブラリー109, 丸善, 2002.
- (45)長瀧重義 監修: コンクリートの長期耐久性, 技報堂出版, 1995.
- (46)Mehata, P. K. : Durability of Concrete in Marine Environment –A Review, ACI SP65, pp.1-20, 1980.
- (47)Mehata, P. K. : Durability of Concrete Exposed to Marine Environment –A Fresh Look, ACI SP109, pp.1-29, 1988.
- (48)Mehata, P. K. : Durability of Concrete-Fifty Years of Progress ? , ACI SP126, pp.1-31, 1991.
- (49)Ozaki, S. and Sugata, N. : Sixty Years Old Concrete in a Marine Environment, ACI SP109, pp.587-597, 1988.
- (50)市川公一, 浅野泰史, 飯田 勲: 80年経過したコンクリート製港湾物の耐久性について, コンクリート工学年次論文報告集, pp.639-644, 1990.
- (51)風間 亨, 上杉忠男, 飯田 勲, 守分敦郎: 明治時代に建造されたコンクリート製港湾物の耐久性について, 土木学会第 45 回年次学術講演会, 部門 V, pp.466-467, 1990.
- (52)Idoron, G. M. and Thaulow, N. : Examination of 136 Years Old Portland Cement Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.13, pp.739-743, 1983.
- (53)森茂二郎, 国広悦司: 各種セメントを用いたコンクリートの永年試験, セメント技術年報, XXVII pp.278-283, 1973.

- (54)小野義徳, 中村秀三, 大西達人:各種セメントを用いたコンクリートの永年試験, 第 48 回セメント技術大会講演集, pp.592-593, 1994.
- (55)鈴木諭一:フライアッシュを用いたコンクリートの 20 年試験, 石炭灰処理システムと有効利用技術・技術資料集, フジ・テクノシステム, pp.209-294
- (56)菅野卓治:放射性廃棄物処分におけるコンクリートの役割, セメント・コンクリート, No.566, pp.1-7, 1994.
- (57)土木学会 コンクリート委員会 ローマコンクリート調査小委員会:古代ローマコンクリート ―ソナマ・ヴィスヴィアーナ遺跡から発掘されたコンクリートの調査と分析―, コンクリートライブラリー131, 丸善, 2009.
- (58)<http://utf.u-tokyo.ac.jp/project/pjt07.html>(2014 年 7 月 25 日参照)
- (59)庭瀬一仁, 杉橋直行, 辻 幸和:低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層に用いる高流動モルタルの室内配合選定, コンクリート工学論文集, Vol.21, No.3, pp.43-51, 2010.
- (60)庭瀬一仁, 杉橋直行, 辻 幸和:低レベル放射性廃棄物処分施設の低拡散層の実規模試験による初期性能の設定, コンクリート工学論文集, Vol.21, No.3, pp.53-62, 2010.
- (61)日本コンクリート工学会:コンクリートのひび割れ調査, 補修・補強指針 -2013-, 技報堂, 2013.
- (62)瀬野康弘, 魚本健人:ひび割れ注入補修における注入性状に影響を及ぼす要因に関する実験的検討, コンクリート工学論文集, 第 19 巻第 1 号, pp.11-20, 2008.
- (63)瀬野康弘, 魚本健人:ひび割れ注入補修における注入時間と注入量の予測に関する基礎的研究, 土木学会論文集 E, Vol.64, No.1, pp160-172, 2008.
- (64)国枝 稔, 川瀬貴行, 鎌田敏郎, 六郷恵哲:ひび割れ注入の曲げ付着特性の評価に関する破壊力学的検討, 土木学会論文集, No.669/V-50, pp.203-213, 2001.
- (65)国枝 稔, 若槻晃右, 鎌田敏郎, 六郷恵哲:ひび割れ注入材の材齢が付着試験結果に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.1425-1430, 2002.
- (66)国枝 稔, J.Bolander, 鎌田敏郎, 六郷恵哲:ひび割れ注入補修されたコンクリートはりの曲げ破壊解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.457-462, 2001.
- (67)田中亨二, 申 洪澈, 安藤紀明:エポキシ樹脂注入によるエポキシ樹脂注入によるコンクリート・モルタルのひび割れ補修部の疲労試験方法, 日本建築学会構造系論文集, 第 554 号, pp.21-27, 2002.
- (68)申 洪澈, 田中亨二, 宮内博之:エポキシ樹脂注入によるひび割れ補修部の耐疲労特性に及ぼすムーブメントと温度の影響, 日本建築学会構造系論文集, 第 573 号, pp.37-44, 2003.
- (69)申 洪澈, 宮内博之, 田中亨二:エポキシ樹脂注入部の疲労耐久性に及ぼす気象劣化の影響, 日本建築学会構造系論文集, 第 580 号, pp.29-34, 2004.
- (70)星野富夫, 魚本健人:ひび割れに樹脂注入したコンクリート梁の強度性状と耐久性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.451-456, 2001.
- (71)北山 良, 片平 博, 渡辺博志:外来塩に対する鉄筋コンクリートのひび割れ補修効果の実験

- 的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.1543-1548, 2005.
- (72)伊東康貴, 八十島 章, 加川順一, 荒木秀夫:エポキシ樹脂で補修した RC 部材の曲げせん断性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.3, pp.1579-1584, 2007.
- (73)永山正幸, 八十島 章, 加川順一, 荒木秀夫:エポキシ樹脂注入による既存 RC 梁の補修効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.3, pp.1615-1620,2008.
- (74)鬼束俊一, 瀬下雄一, 中川貴之, 堤 知明, 岩波光保:塩害劣化した鉄筋コンクリートに対する補修効果の定量評価に関する研究, 土木学会論文集 E, Vol.62, No.4, pp832-843, 2006.

第3章 セメント系材料内部における塩化物イオンの電気泳動現象の数値解析的評価

3.1 はじめに

電気泳動法は、コンクリート中における塩化物イオンの拡散係数を評価するための急速促進試験に位置付けられる試験方法の一つである。しかし、コンクリートは、適切な配合条件で製造された場合、一般に透気・透水係数等が極めて小さい値を示すことから、必ずしも短期間に試験が終了するとは限らず、計測が長期化する事例が増えている。

本章は、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数に関する評価方法の高度化に資することを目的に、電気泳動法に対して、塩化物イオン以外の共存イオンの挙動も含めた評価モデルを作成し、それに基づいた有限要素法による数値解析を実施し、その妥当性を検証したものである。3.2では、評価モデルの妥当性の検証に用いる2種の室内試験体の概要を示す。3.2.1では、水結合材比等の4つの因子を考慮したモルタル試験体、およびその遮塩性能について述べる。3.2.2では、著者らが提案している、低拡散性を志向したポゾラン高含有セメントを使用したモルタル試験体の遮塩性能について述べる。3.3では、電気泳動法におけるセメント系材料中の塩化物イオンおよび共存イオンの電気泳動現象を直接考慮するために、これらの流束をNernst-Planck式で定義し、有限要素法で離散化した評価モデルを提案する。3.4では、3.2で述べた2種のモルタル試験体に対する電気泳動実験を対象に、評価モデルによる解析結果を検証した。3.5では、本章のまとめを行う。

3.2 室内実験の概要

3.2.1 モルタル試験体の概要

2.2では、既往の文献から、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数に影響を及ぼすと考えられる8つの因子(水結合材比、結合材の種類、単位水量、単位粗骨材量、細骨材率、養生条件、骨材の種類(再生骨材かどうか)、材齢)との関連性について、統計的に分析した結果を紹介した。その結果、混合材を含まないセメントの場合には、水セメント比、単位水量、細骨材率、単位粗骨材量および単位水量と関連を有し、かつこの順序で関連性が大きいこと、一方、混合セメントの場合には、水結合材比、単位水量、材齢、単位セメント量、単位粗骨材量と関連を有し、かつこの順序で関連性が大きいことが示されている。一般に、コンクリートの物理・化学特性には、粗骨材の存在に起因するばらつきがみられる。したがって、上述で関連性が認められなかった因子についても、粗骨材が存在しない場合、すなわちモルタルの場合には、無視しえない変動因子となる可能性がある。3章では、モルタル試験体を対象として、各種影響因子とコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数との関係を、より詳細に検討する。

(1)実験で考慮した因子

上述の8つの因子(水結合材比、結合材の種類、単位水量、単位粗骨材量、細骨材率、養生条件、骨材の種類(再生骨材かどうか)、材齢)は、(i)水結合材比、(ii)水結合材比以外の配合条件、(iii)材料(セメントおよび骨材の種類)、(iv)養生条件および(v)材齢の5つに分類される。そこで、こ

ここでは、結合材の種類、水結合材比、モルタルの配合において、水結合材比以外の代表的な配合条件である砂-細骨材重量比および養生条件の 4 つの因子に着目したモルタル試験体を作製する。材齢の影響については、別途 4 章で検討を行う。

①水結合材比(W/B)

35%, 45%および 55%の 3 水準とした。

②結合材の種類

JIS R 5210 で示されるセメントの中で、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメントおよびフライアッシュセメント C 種(内割置換率:30%)の 4 水準とした。

③細骨材-結合材重量比(S/B)

W/B および結合材の種類が同一であっても、示方配合における結合材等の単位量は、必ずしも一律ではなく、セメント系材料の物理・化学特性が変動する可能性がある。S/B は、この影響を表す代表的な指標の一つである。ペースト以外のセメント系材料では、その内部の物質移動の観点からは、S/B は結合材の硬化体-骨材間に生成する遷移帯(interfacial transition zone)の生成量に関する指標とみることができる。すなわち、遷移帯は塩化物イオン等の物質が移動する主たる経路であり、細骨材量の増加によって、遷移帯量も増加し、物質移動抵抗性が低下するが、同時に遷移帯の屈曲化によって物質移動抵抗性は向上する。遷移帯は、粗骨材の界面にも生成し、同様な影響をもたらす⁽³⁾。モルタルの場合、上述の両者のいずれが卓越するかは、S/B の値によって変化する。S/B は、0.5, 1.0, 1.5 および 2.0 の 4 水準とした。

④養生条件

①～③までの因子の他に、養生条件が異なっても、セメント硬化体の細孔構造は変化する可能性がある。特に混合セメントの場合、乾燥によって細孔構造の変状は顕在化することが指摘されている。このことから、標準養生および気中養生の 2 水準を考慮した。気中養生は、温度:20℃、相対湿度:60%の恒温室内で実施した。

以上から、作製したモルタル試験体の水準の一覧、セメントおよびフライアッシュの物理・化学特性を表 3-1~表 3-5 に示す。

表 3-1 モルタル試験体の水準一覧

結合材	水結合材比 W/B(%)	砂細骨材重量比 S/B	養生条件
普通ポルトランドセメント	45	2.0	標準
		1.5	
		1.0	
		0.5	
	35	2.0	気中
	55		
	45		
早強ポルトランドセメント			
低熱ポルトランドセメント			
フライアッシュセメント C 種			

表 3-2 使用したセメントの化学特性

セメントの 種類	化学成分(%)						
	ig. Loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
普通	0.97	0.14	21.15	5.33	3.17	61.76	1.23
早強	0.66	0.23	19.89	4.78	2.49	61.11	2.08
低熱	0.52	0.06	26.35	3.28	3.32	63.75	0.61

セメントの 種類	化学成分(%)					
	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
普通	7.91	0.22	0.36	0.26	0.14	0.13
早強	8.45	0.22	0.42	0.23	0.27	0.09
低熱	11.41	0.20	0.37	0.17	0.05	0.04

表 3-3 使用したセメントの物理特性

セメントの 種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
普通	3.14	3265
早強	3.13	4454
低熱	3.2	3591

表 3-4 使用したフライアッシュの化学特性

化学成分(%)						
ig. Loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
2.92	0.00	53.87	26.17	4.02	7.17	0.78

化学成分(%)					
SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
0.91	0.29	0.80	1.52	0.39	0.05

表 3-5 使用したフライアッシュの物理特性

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)
2.32	4140

(2)試験体の製作

JIS A 1132 に準拠して、直径 50mm、高さ 100mm のシリンダー試験体を作製した。セメントには、JIS R 5210 に適合品として、低熱ポルトランドセメントには住友大阪セメント(株)製を、それ以外は太平洋セメント(株)製の市販のセメントを使用した。細骨材は ISO 679 で定める標準砂を、練混ぜ水は上水道水を用いた。空気量は、文献(3)を参考に定めた。すなわち、テーブルバイブレータによる振動締め固め中に、直径 0.5mm 程度以上の気泡の放出が観察されなくなる状態が空気量 1.5vol.%に相当したことから、本研究でも、空気量を 1.5%に調整し、混和剤(信越化学工業(株)製 SFCA-2000)の添加量と振動締め固め時間を適宜組み合わせ調整した。試験体は、打設後 24 時間後に脱型し、約 1 年間、20℃の水中において養生後、実験に供した。

(3)電気泳動法の適用

試験体から、直径 50mm、厚さ 10mm の円盤状の試験体を機械切断により切り出した。陽極側セル溶液は、水酸化カルシウム飽和水溶液、陰極側セル溶液は、塩化ナトリウム水溶液(0.5mol/L)とした。印加電圧は 7V とした。これらの条件は、陰極側セル溶液以外のイオン組成は土木学会の規準とは異なっている。これは、文献(3)を参考に、通電時間の過度な長期化は試験体からのカルシウム成分の溶脱が、過大な印加電圧による試験期間の短縮化は、電流の増大に伴う試験体およびセル内溶液の温度の上昇が危惧されるためである。このため、事前に実施した予備実験の結果から上述の条件に定めた。電気泳動実験は、20℃一定の恒温室にて実施し、セル溶液の液温が、規準で定める 20±2℃の範囲内にあることを確認している。セル内溶液中の塩化物イオンの濃度は、JIS K0101 に則ってイオンクロマトグラフ法で、pH はガラス電極法で計測した。

(4)実験結果

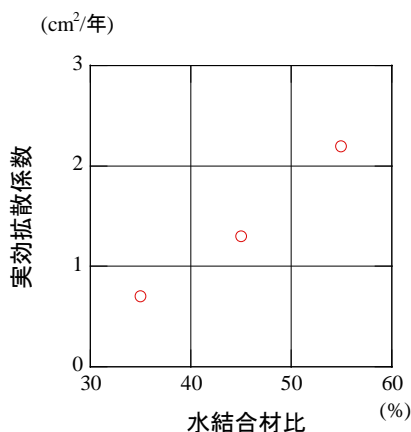
図 3-1 に各種影響因子と塩化物イオンの実効拡散係数との関係を示す。図 3-1(a)に示すように、

水結合材比と共に実効拡散係数も比例的に増加する、極めて常識的な結果となっている。

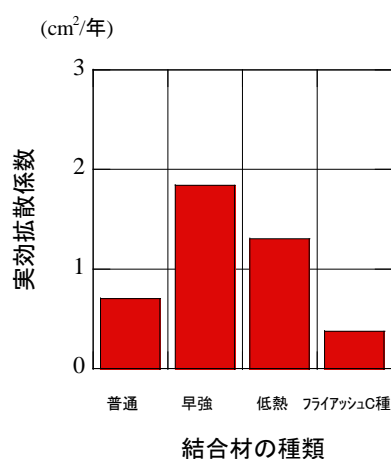
結合材の種類との関係では、フライアッシュ C 種、普通、低熱、早強の順に実効拡散係数が大きくなる結果となった。一般に早強セメントは普通セメント等と比較して、相対的にセメントの水和の進行が速く、セメント硬化体の構造がややポーラスになるといわれており、巨視的な物性である実効拡散係数も相対的にやや大きくなる結果となったと考えられる。一方、低熱セメントは、一般に材齢 91 日以降水和反応が活発になるとされるビーライト成分を多く含むため、水和の進行がやや緩慢になり、その結果実効拡散係数がやや大きくなったと考えられる。フライアッシュセメント C 種は、若材齢の場合を除き、一般に普通セメント等と比べて実効拡散係数が大幅に低下するが、図 3-1 (b) に示すように、本実験結果でも同様な結果となっている。

S/B については、0.5 および 1.0 の場合には、両者では実効拡散係数はほぼ同等であり、前述のような細骨材の相対的な増加に伴う遷移帯の生成量の増加と遷移帯の屈曲化が相殺される結果となっている。一方、S/B が 1.0 以上になると、S/B の増加と共に、実効拡散係数が減少しており、図 3-1 (c) に示すように、後者が卓越する結果となっている。

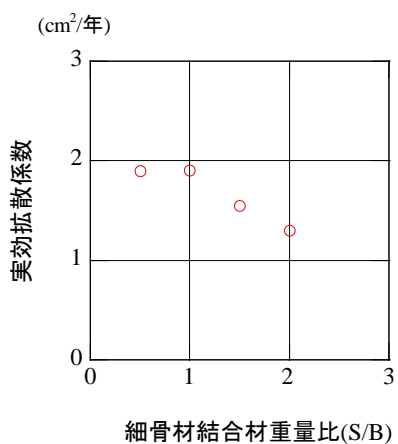
養生条件については、図 3-1 (d) に示すように、両者で大きな相違はみられない。



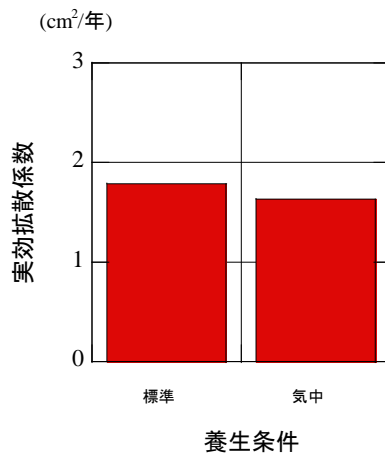
(a)水結合材比との関係



(b)結合材の種類との関係



(c)細骨材結合材重量比との関係



(d)養生条件との関係

図 3-1 各影響因子と塩化物イオンの実効拡散係数の関係

3.2.2 ポゾラン高含有セメントモルタル試験体の概要

3.2.1 では、一般的な材料や配合条件で作製されたモルタル試験体を対象に塩化物イオン実効拡散係数を評価し、各種因子との関係を考察してきた。ここでは、著者らが提案する低拡散性を志向したポゾラン高含有セメントで作成したモルタル試験体の遮塩性能について述べる。遮塩性能以外の物理・化学特性については、5 章において述べる。

(1)モルタル試験体の製作

著者らは、緻密性に優れたセメント系材料として、ベースセメントとして低熱ポルトランドセメント、混合材としてポゾラン(フライアッシュまたは石炭ガス化溶融スラグ)を用い、両者の粉末度をボールミルで粉砕して調整した後、ポゾランを内割置換率として 50% 混合したセメント系材料を提案している⁽⁴⁾。

表 3-2 に、実験に用いた結合材の一覧を示す。低熱ポルトランドセメントおよびポゾランの粉末度を変動因子としている。また、比較・基準のための低熱ポルトランドセメント単体の場合も水準に加えた。これらの結合材を用いて、JIS R 5201-1992 に準拠して、直径 50mm、高さ 100mm のモルタルシリンダーを作製した。細骨材には豊浦標準砂を、練り混ぜ水には上水道水を用い、W/B=55%, S/B=2.0 の配合とした。打設後 10 年間標準養生後、塩化物イオン実効拡散係数等を評価した。ここで、豊浦標準砂を使用した理由は、試験体を作製したのは平成 8 年頃であり、当時の基準(JIS R 5201-1992)において標準砂であったためである。

(2)電気泳動法の適用

試験体から、直径 50mm、厚さ 50mm の円盤状の試験体を機械切断により切り出した。土木学会の規準に則り、陽極側セル溶液は水酸化ナトリウム水溶液(0.3mol/L)、陰極側セル溶液は塩化ナトリウム水溶液(0.5mol/L)とした。印加電圧は 15V とした。低拡散性を志向した材料であるため、試験期間の長期化が懸念されるが、ここでは規準を遵守することを優先した。実験は 20℃一定の恒温室で実施し、セル内溶液の液温が、土木学会の規準で定めた $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあることを確認している。3.2.1 と同様な方法で、塩化物イオンの濃度および pH を計測した。

(3)実験結果

結果を図 3-2 に示す。実効拡散係数は、BLF512 を除き、ベースセメントの粉末度が大きくなるにつれて低減する一方、ポゾランの粉末度に対しては鈍感であった。全ての水準で、コンクリート標準示方書の評価式から求めた値の 1/4～1/10 程度、ポゾランを混合していない場合の 1/20 程度の値となっており、緻密性の高いセメント系材料であることが示されている。

表 3-5 ポゾラン高含有セメントモルタルの結合材の水準一覧

水準名称	混合割合(%)			粉末度(cm ² /g)		
	LHC	CGS	FA	LHC	CGS	FA
BLC512	50	50	0	1260	2820	
BLC521				1950	1840	
BLC522					2820	
BLC523					4090	
BLC532				2880	2820	
BLF512	50	0	50	1260		3050
BLF521				1950		1750
BLF522						3050
BLF523						3880
BLF532				2880		3050
BL001	100	0	0	1260		
BL002	100	0	0	1950		
BL003	100	0	0	2880		

LHC: 低熱ポルトランドセメント

CGS: 石炭ガス化溶融スラグ

FA: フライアッシュ

表 3-6 低熱セメントの化学組成および鉱物組成

化学組成(%)									鉱物組成(%)			
ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
0.60	26.2	3.00	3.40	62.6	0.80	2.30	0.19	0.50	24	57	2	10

表 3-7 混合材の化学組成, ガラス化率および活性度指数

(a)化学組成

混合材 の種類	化学組成(%)									
	E. W.	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
FA-1	0.19	5.79	54.3	25.0	4.98	2.68	0.68	0.08	1.19	0.63
FA-2	0.19	3.60	54.2	28.3	4.25	2.21	0.69	0.22	1.15	0.65
FA-3	0.34	3.28	53.5	29.8	3.82	2.15	0.68	0.26	1.17	0.67

表 3-7 混合材の化学組成, ガラス化率および活性度指数 続き

(b)ガラス化率, 粉末度および活性度指数

混合材 の種類	ガラス化率 (%)	粉末度 (cm ² /g)	活性度指数(%)	
			28 日	91 日
FA-1	55	1750	75	86
FA-2	60	3050	84	98
FA-3	60	3880	90	111

表 3-8 試作セメントその 2

(a)低熱セメント単体およびスラグ混合系

(b)フライアッシュ混合系

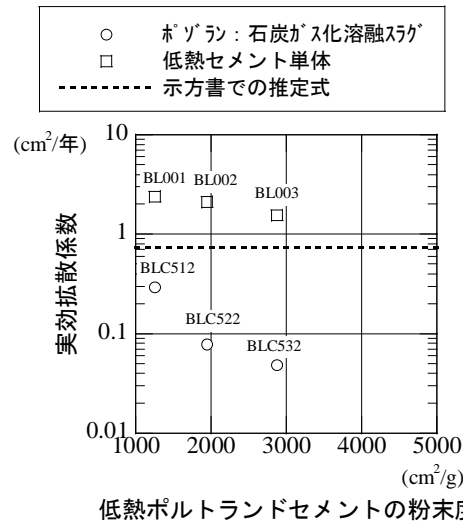
指標	セメントおよび混 合材の種類		比表面積 (cm ² /g)	
	セメント	混合材	セメント	混合材
BL001	BL		1260	
BL002	BL		1950	
BL003	BL		2880	
BLC512	BL	CGS-2	1260	2820
BLC521	BL	CGS-1	1950	1840
BLC522	BL	CGS-2	1950	2820
BLC523	BL	CGS-3	1950	4090
BLC532	BL	CGS-2	2880	2820

指標	セメントおよび 混合材の種類		比表面積 (cm ² /g)	
	セメント	混合材	セメント	混合材
BLF512	BL	FA-2	1260	3050
BLF521	BL	FA-1	1950	1750
BLF522	BL	FA-2	1950	3050
BLF523	BL	FA-3	1950	3880
BLF532	BL	FA-2	2880	3050

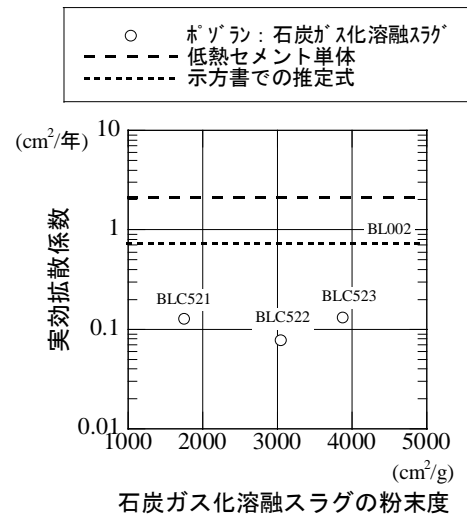
BL: 低熱ポルトランドセメント

FA-1, FA-2, FA-3: フライアッシュ

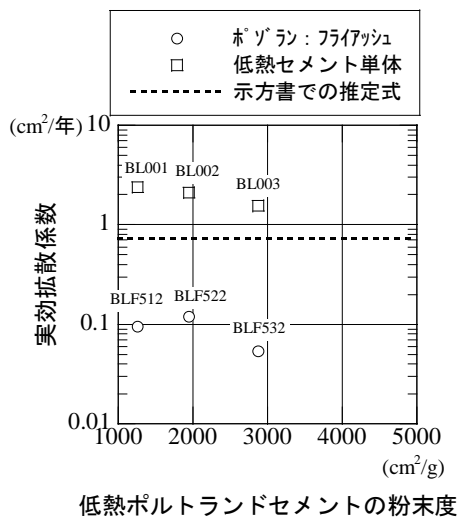
CGS-1, CGS-2, CGS-3: 石炭ガス化溶融スラグ



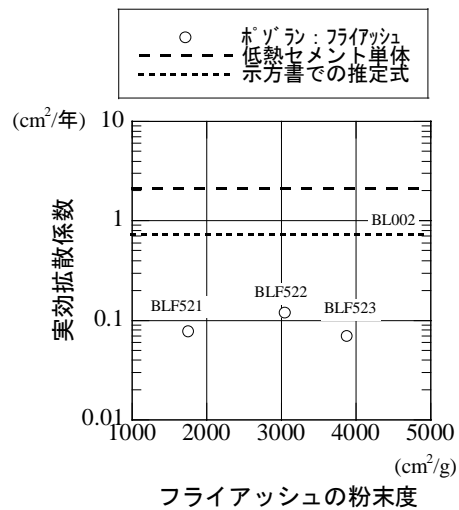
(a)低熱ポルトランドセメントの粉末度を変化させた場合
(石炭ガス化スラグの粉末度:2820cm²/g)



(b)石炭ガス化溶融スラグの粉末度を変化させた場合
(低熱ポルトランドセメントの粉末度:1950cm²/g)



(c)低熱ポルトランドセメントの粉末度を変化させた場合
(フライアッシュの粉末度:3050cm²/g)



(d)フライアッシュの粉末度を変化させた場合
(低熱ポルトランドセメントの粉末度:1950cm²/g)

図 3-2 ポゾラン高含有セメントの塩化物イオンの実効拡散係数

3.3 セメント系材料中における塩化物イオンの電気泳動現象のモデル化

3.3.1 基礎方程式と有限要素法による定式化

コンクリートの細孔溶液には、一般にナトリウムイオン、カルシウムイオン、水酸化物イオン等、複数のイオン種が存在する。このため、塩化物イオンが外部から侵入する場合、その濃度勾配のみならず、これらのイオン種と電気的な相互作用を及ぼし合いながら移動する。さらに、セメント硬化体と

相互作用(固定・吸着)も生じる. このことから, 塩化物イオンの濃度勾配のみに着目した Fick の拡散則で定式化することには, 本来無理がある.

本研究では, イオン種の流束を, Fick の第 1 式(第 1 法則)ではなく, 塩化物イオンおよびコンクリート中の細孔溶液中に存在する複数の共存イオン種の流束を同時に定義する Nernst-Planck 式(式(3-1))で定義した. 同式は, 荷電粒子の一つであるイオン種が, 濃度勾配, 電位勾配および圧力勾配を移動の駆動力として, 各イオン種の流束を表したものである. 一般に圧力勾配に起因する駆動力の値は小さいため, 考慮しない場合が多い. 本研究においても同様に, 濃度勾配と電位勾配のみを駆動力として採用する.

$$J_i = -[D_i] \cdot [\text{grad}(C_i) + \{Z_i \cdot F / (R \cdot T)\} \cdot C_i \cdot \text{grad}(V) + C_i \cdot \text{grad}\{\ln(\nu_i)\}] \quad (3-1)$$

ここに

J_i : イオン種 i の流束(cm^3/s)

$[D_i]$: 拡散係数テンソル(cm^2/s)

C_i : イオン種 i の濃度(mol/cm^3)

Z_i : イオン種 i の電荷数

F : ファラデー定数(C/mol)

R : 気体定数($\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$)

T : 絶対温度(K)

V : 電位(V)

ν_i : イオン種 i の活量係数

各々のイオン種 i について, 以下の質量保存則が成立する.

$$\partial C_i / \partial t + \text{div}(J_i) = 0 \quad (3-2)$$

ここに, t : 時間

考慮する複数のイオン種同士の電氣的な相互作用を, 式(3-3)に示す Poisson の式で表した.

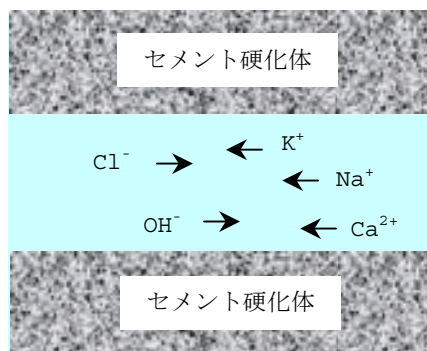
$$\nabla^2 V + \rho / \varepsilon = 0 \quad (3-3)$$

ここに, ε : 溶媒の誘電率

電気泳動法において, 塩化物イオン実効拡散係数が評価される過程(定常過程)では, 固定化等

のようなイオン種—セメント硬化体間の相互作用は、ほぼ収束しているとされることがから考慮しない。

以上の基本方程式から、図 3-3 に示すように、Ritz-Galerkin 法にて、有限要素法による離散化を行い、Crank-Nicolson 法で時間差分後、Newton-Raphson 法を適用し、定式化を行った。具体的な手順は、文献(5)および(6)を参照されたい。これらの定式化の妥当性は、当該文献で検証されている。



【基本方程式】

- Nernst-Planck 式(複数のイオン種に関する流束の定義式)
- 質量保存式
- Poisson 式(イオン種同士の電氣的な釣合式)



数値解析のためのプログラム化

【有限要素法による離散化】

- Ritz-Galerkin 法
- 時間差分:Crank-Nicolson 法
- Newton-Raphson 法

図 3-3 コンクリート内部におけるイオンの移動現象のモデル化の概要

3.3.2 モデル化手法

(1)モルタル試験体の場合

図 3-4 に示すように、電気泳動法では、試験開始後、先ず陽極側セル溶液内で塩化物イオンが検知されない状態が現れる。その後、塩化物イオンが陽極側セル内の溶液中で検知され、その濃度が通電時間にほぼ比例して直線的に増加する状態(定常状態)となる。非定常状態の期間や定常状態での塩化物イオンの濃度の増加程度は、試験に供する材料の配合等によって異なる。ここでは、実効拡散係数を算出される定常状態に対するモデル化について考察する。

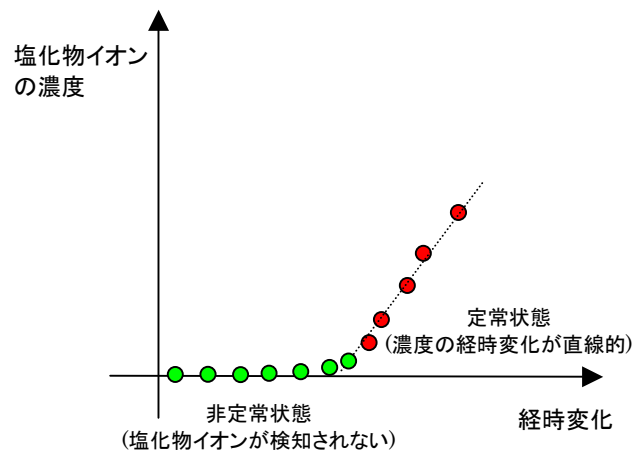


図 3-4 電気泳動法における陽極側セル内溶液の塩化物イオン濃度の経時変化

イオン種の拡散係数

陽極側セルおよび陰極側セルの初期溶液中に溶存するナトリウムイオン(Na^+), カルシウムイオン(Ca^{2+}), 塩化物イオン(Cl^-)および水酸化物イオン(OH^-)を考慮し, その極限イオンモル導電率から, Nernst-Einstein の式を適用し, 拡散係数を算出した. 極限イオンモル導電率は, 参考文献(7)を参照した.

細孔溶液およびセル内溶液の初期イオン組成

一般に, 細孔溶液のイオン組成は, 結合材の種類等の多くの要因によって異なるが, ここでは参考文献(3)より, 『細孔溶液は, 通電後2日を経過した時点ですでに外部溶液に近い組成になり, その後も外部溶液(特に陰極側セル溶液)の組成変化に追従しているようである.』, 『細孔溶液中の各イオンの濃度は, 通電に伴って外部溶液中の濃度とほぼ同等の濃度となるが, 電流密度が大きいほど外部溶液の濃度に近づく時期が早くなっている.』との指摘から, 陰極側セル溶液のイオン組成に等しいものと仮定した. すなわち, 電気泳動法の定常状態開始時点での陰極側セル溶液の pH の計測値($\text{pH}(\text{陰})$)から $[\text{OH}^-]$ を算出した. $[\text{Na}^+]$ は, 初期から定常状態開始時点まで変動しないとみなし, 陰極側セル溶液内の初期の濃度($=0.5\text{mol/L}$)に等しいと仮定した. $[\text{Cl}^-]$ は, $[\text{Na}^+]$ および $[\text{OH}^-]$ との電気的中性条件から求めた.

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}(\text{陰}) - 14} \quad (3-4)$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.5 - [\text{OH}^-] \quad (3-5)$$

$$[\text{Na}^+] = 0.5 \quad (3-6)$$

ここに,

$[\text{OH}^-]$: 水酸化物イオンの濃度(mol/L)

[Cl⁻]:塩化物イオンの濃度 (mol/L)

[Na⁺]:ナトリウムイオンの濃度(mol/L)

pH(陰):陰極側セル溶液の pH

同様に, 陽極側セル溶液のイオン組成は, 次式のように仮定した.

$$[\text{OH}^-]=10^{\text{pH}(\text{陽})-14} \quad (3-7)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]=[\text{OH}^-]/2 \quad (3-8)$$

ここに,

pH(陽):陽極側セル溶液の pH

[Ca²⁺]:カルシウムイオンの濃度(mol/L)

すなわち, pH(陽)は, 電気泳動法の定常状態開始時点での陽極側セル溶液の pH の計測値から [OH⁻]を算出した. [Ca²⁺]は, [OH⁻]との電気的中性条件から算出した.

境界条件

電気泳動法では, 電極反応として水の電解が進行し, その結果陰極側セル溶液内で OH⁻が生成し, 陽極側セル溶液内で OH⁻が消費される. また, 上述の 3 つのイオン種が水溶液中を移動することによって, 電流が生じるものとみなした. さらに, ファラデーの法則を適用して, OH⁻の生成量および消費量を算出し, 陽極側セル溶液および陰極側セル溶液内の[OH⁻]の増減を考慮した.

空隙特性

モルタル試験体内部の空隙は, 単一の円管でモデル化した. 円管の長さは試験体の厚さに等しいものとし, 円管の半径(以後, 等価空隙半径という)で, 空隙特性を代表した. 等価空隙半径は, 次のように定めた. 先ず暫定的に等価空隙半径の値を定めて電気泳動法に対する数値解析を実行し, 解析結果からモルタル試験体内部を流れる電流の値を求め, 3.2 で述べた電気泳動実験において計測された陽極と陰極間に流れた電流(以後, 単に電流という)と比較する. 実験結果と相違がある場合, それを解消するように等価空隙半径を適宜増減させ, 再度解析を実行し, 解析結果と実験値を比較する. 差異がある場合には, さらに等価空隙半径の値を増減し, その差異が解消されるまで解析を繰り返した. 図 3-5(a)に示したように, 等価空隙半径から算出した等価空隙面積と, 電流間には直線関係にある. これは, 式(3-1)で定義したイオン種の流束は, 電気泳動法の場合, 右辺第 2 項の電位勾配に起因した駆動力によってほぼ支配されるため, イオン種の流束から算出される電流と両者がほぼ比例関係にあるためである. このことから, 等価空隙半径を適宜増減することにより, 電流の実測値に対応した空隙半径を求めることができるといえる. さらに, 電流は, 試験体の形状と寸法によっても変動することから, 体積抵抗率に換算し, 等価空隙半径との関係を示したものを図 3-5(b)に示した.

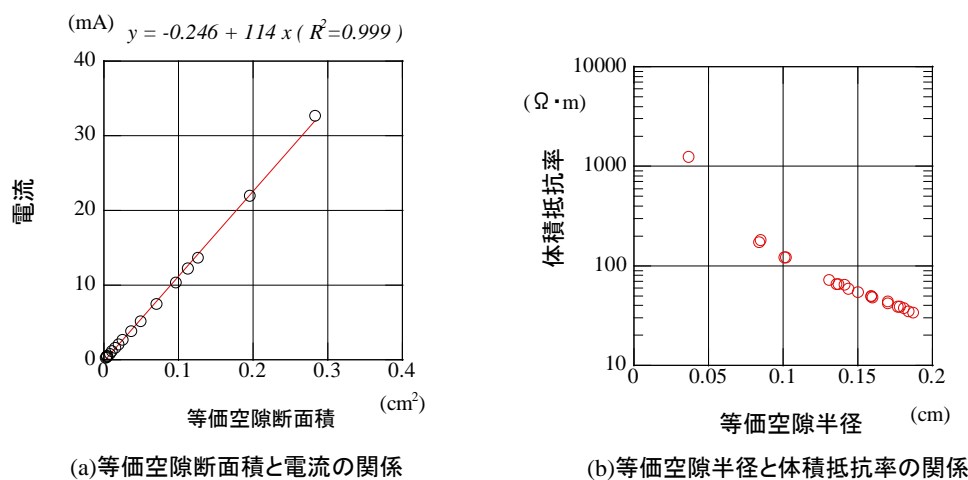


図 3-5 等価空隙半径と電流および体積抵抗率との関係

構造モデル

試験体が均一の材料であるとみなした場合、電気泳動法は Cl^- 等のイオン種の移動を単軸的とみなすことから、解析においても一次元モデルが適切であると判断し、同モデルによる解析を実施した。ここで要素長さは 1.0mm とし、時間刻みを 60(s) で定義して解析を実施した。

(2) ポズラン高含有セメントモルタル試験体の場合

ポズラン高含有セメントモルタル試験体の場合も、(1)と同様な考え方でモデル化を行った。初期の陽極側セル溶液のイオン組成が(1)とは異なるため、具体的には以下のように仮定した。

イオン種の拡散係数

陽極側セルおよび陰極側セル溶液内に初期に溶存するナトリウムイオン(Na^+)、塩化物イオン(Cl^-)および水酸化物イオン(OH^-)を考慮し、その極限イオンモル導電率から、Nernst-Einstein の式を適用し、拡散係数を算出した。極限イオンモル導電率は、参考文献(7)を参照した。

細孔溶液およびセル内溶液の初期イオン組成

(1)と同様、細孔溶液のイオン組成は、陰極側セル溶液のそれに等しいものと仮定し、定常状態開始時点でのセル内溶液の pH とイオン種の電気的中性条件からイオン組成を定めた。

(1)の実験を整理した結果、定常状態開始時点での陰極側セル溶液の pH は、概ね 12.22 であった。これは、陰極側セル溶液では、水の電解によって、pH が 7.2 (塩化ナトリウム水溶液の pH) から 12.22 まで上昇することに相当する OH^- (濃度に換算して $1.69 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$) が生成したことを意味する。電流やイオンの収支の観点から考えると、陽極側セル溶液内でも同量の OH^- が消費されると考えられる。陽極側セル溶液の初期のイオン組成は、水酸化ナトリウム水溶液(濃度: 0.3mol/L)であるから、これから上述の水の電解に伴う OH^- の消費分だけ減少した濃度に相当する pH=13.45 を、定常状態開始時点での陽極側セル溶液の pH と仮定した。以上から、初期の陰極側セル溶液および細孔内イオン組成を以下のように仮定した。

$$[\text{OH}^-]=10^{12.22-14} \quad (3-9)$$

$$[\text{Cl}^-]=0.5-[\text{OH}^-] \quad (3-5)<\text{再掲}>$$

$$[\text{Na}^+]=0.5 \quad (3-6)<\text{再掲}>$$

陽極側セル溶液のイオン組成の初期値も、以下のように仮定した。

$$[\text{OH}^-]=10^{13.45-14} \quad (3-10)$$

$$[\text{Na}^+]=[\text{OH}^-] \quad (3-11)$$

境界条件

(1)と同様、電極反応(水の電解)に伴う OH^- の生成/消費を考慮した。

空隙特性

(1)と同様、電流の計測値に整合するような等価空隙半径を定め、その空隙特性を考慮した。

構造モデル

(1)と同様、要素長さは 1.0mm とし、時間刻みを 60(s)で定義して解析を実施した。

3.4 推定モデルの検証

3.4.1 モルタル試験体に対する適用性の検証

(1)電流およびイオン種の時刻歴

結合材: 普通ポルトランドセメント, $W/B=45\%$, $S/B=2.0$, 標準養生の場合の、陽極と陰極間に流れた電流、陽極側セル/陰極側セル溶液の pH および陽極側セル溶液内の $[\text{Cl}^-]$ の時刻歴について、実験と解析結果を比較したものを図 3-6 に示す。

電流の経時変化を図 3-6(a)に示す。電気泳動法では、試験体内部を流れる電流は、厳密には必ずしも一定の値を示すとは限らず、時間と共に漸増または漸減することもあり⁽⁸⁾、塩化物イオンの固定化特性に起因するものと考えられるが、その詳細な機構は明らかにされていない。ここでも、ややばらつきを伴いながら、30 時間以降漸減する傾向にある。一方、解析結果は漸増傾向にあり、両者は厳密には一致していない。しかし、その差異は僅かであり、両者は一定の範囲内で対応することから、等価空隙半径の設定は、概ね妥当であると考えられる。

陽極側セル溶液内の $[\text{Cl}^-]$ の経時変化を図 3-6 (b)に示す。両者は概ね一致しているが、 $[\text{Cl}^-]$ の増加勾配は、塩化物イオンの流束を算出するための最も重要な基礎データであり、ひいては実効拡散係数の推定精度の良否を左右することから、次項で改めて考察する。

陰極側セル溶液および陽極側セル溶液の pH の時刻歴を、それぞれ図 3-6 (c)および(d)に示す。電極反応として生じる水の電解によって、陰極側セル溶液の pH の上昇、および陽極側セル溶液の pH の下降がほぼ再現されている。実験値では 40～50 時間にかけて、計測誤差に起因したばらつきがみられるが、通常単調に増加または減少する。解析結果はこれらを良好に再現している。

これらの時刻歴の結果は他の水準でも同様であり、イオン種の濃度の経時変化を 1.0～2.0 倍の

範囲で再現していた。このことから、3.で提案した推定モデルは、概ね妥当であると判断し、次に実効拡散係数の推定精度について考察する。

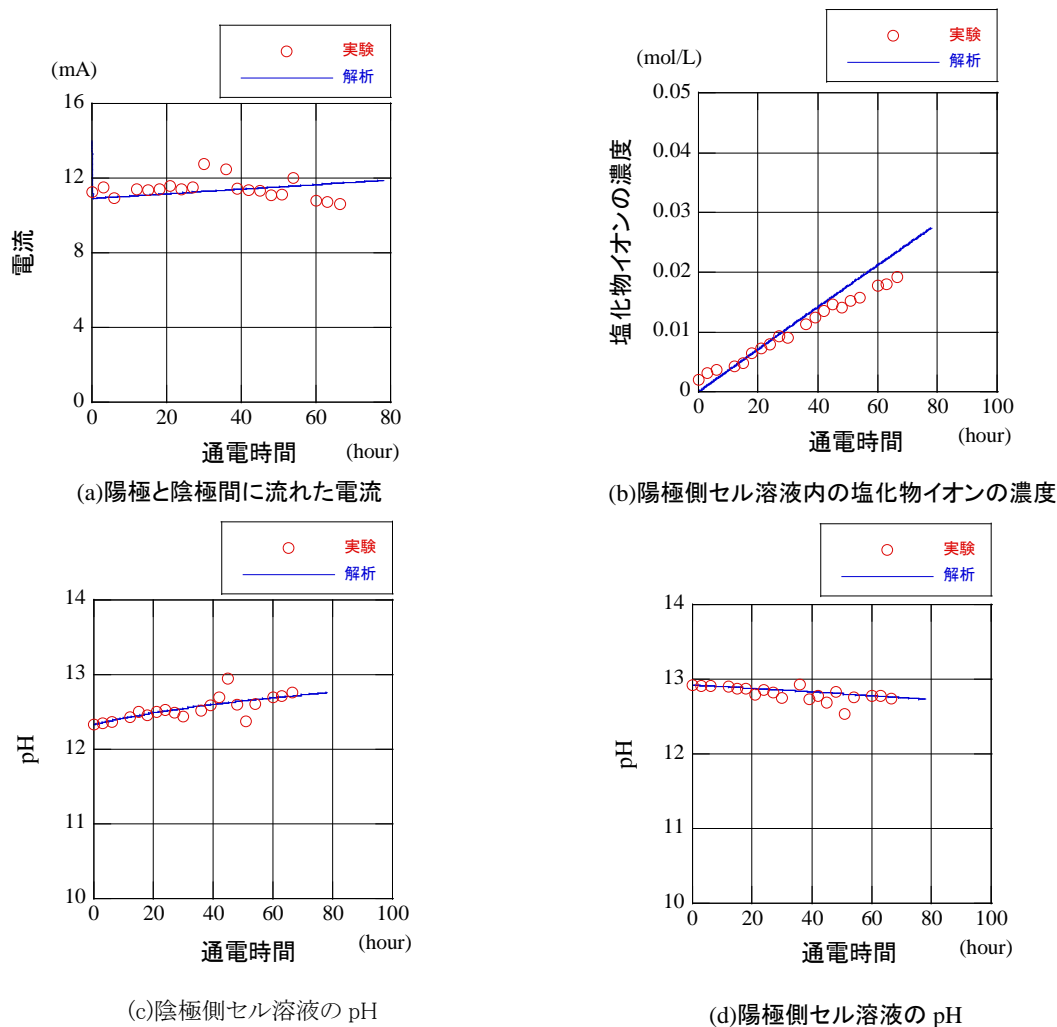


図 3-6 実験結果と解析結果の比較例
(結合材:普通ポルトランドセメント, W/B=45%, S/B=2.0, 標準養生の場合)

(2)各種因子と塩化物イオン実効拡散係数の推定精度の関係

モルタル試験体では、W/B、結合材の種類、S/B および養生条件をパラメータとしているので、これらの影響因子毎に、実効拡散係数の推定結果について考察する。図 3-7 では、実効拡散係数の実験値と解析結果からの推定値の比較を黒抜きの記号で、および解析精度(解析結果を実験値で除した値)を白抜きの記号で示している。解析精度は、1.0 の場合は実験値と同じ値であり、1 より大きい場合は過大に、1 より小さい場合には過小に評価することを意味する。

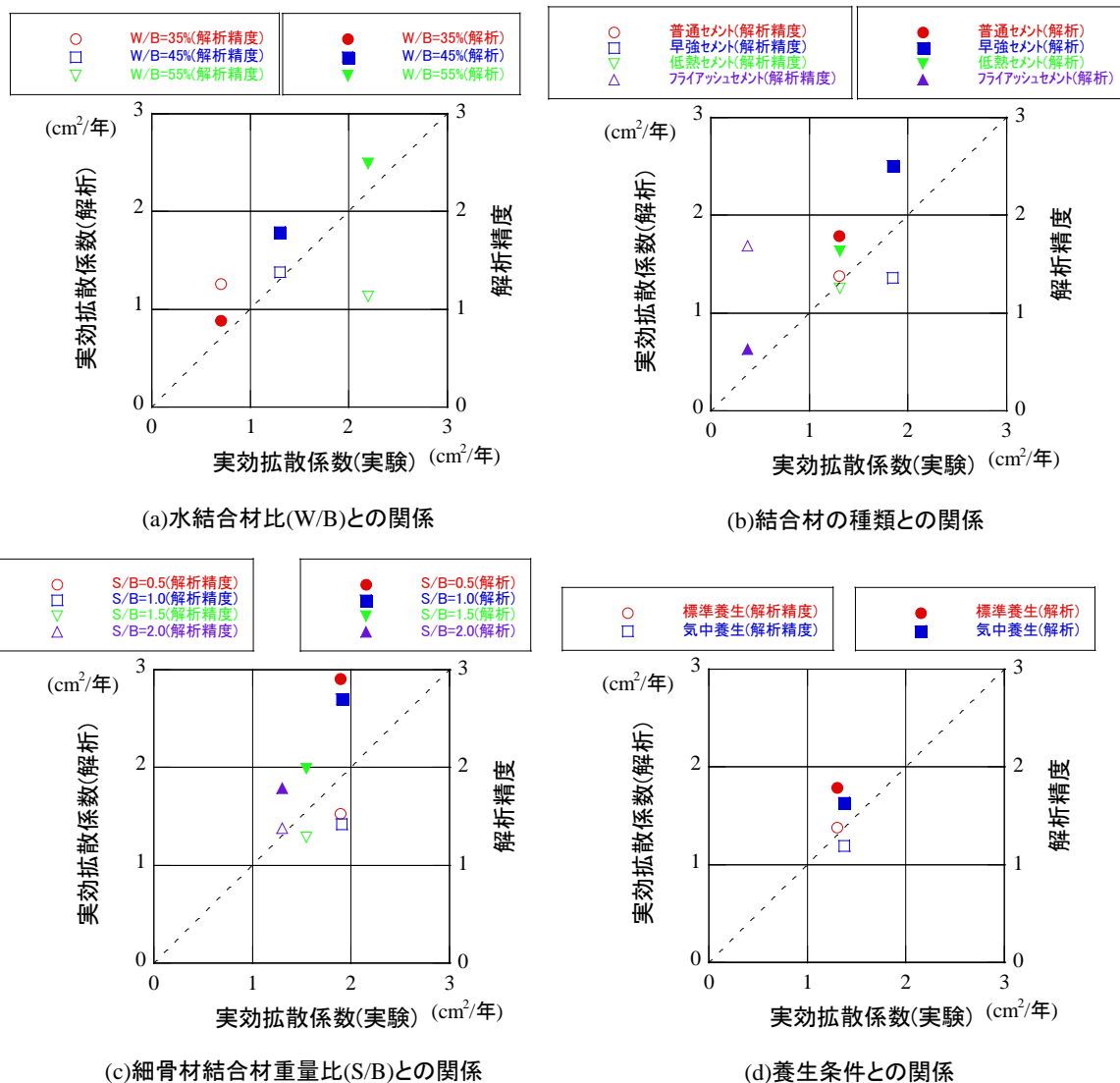


図 3-7 各影響因子と塩化物イオンの実効拡散係数の推定精度との関係

W/B との関係を図 3-7(a)に示す。解析結果は、実験値をやや過大に評価するものの、良好に実験値を推定している。解析精度は 1.13～1.38 の範囲であり、実効拡散係数が大きくなるにつれて、解析精度の値が小さくなり、1 に漸近している。図 3-7(b)に結合材の相違による影響の結果を示す。W/B の場合と同様、解析結果は、実験値を僅かに過大に評価するものの、良好に推定している。解析精度は、フライアッシュセメント C 種の場合、1.69 とやや大きい、それ以外は、1.25 から 1.38 の範囲にある。また実効拡散係数の増大に伴って、解析精度の値が 1 に漸近する傾向にある。S/B との関係を図 3-7(c)に示す。解析結果は、実験値を僅かに過大に評価するものの、良好に推定している。解析精度は 1.29～1.53 の範囲にある。養生条件との関係を図 3-7(d)に示す。解析精度は、1.19 および 1.38 であり、実験値を僅かに過大に評価するが、概ね良好に推定している。

(3)総合評価

以上の結果から、いずれの影響因子に対しても、解析結果は、実験値を僅かに過大に評価するものの、解析精度 1.13～1.69 の範囲で評価する結果となっており、実験値を精度良く推定している。図 3-7(a)～図 3-7(d)の全ての結果を図 3-8 にまとめた。さらに、既往の代表的な研究例による推定結果^{(9),(10)}も併せてものを、図 3-7(b)および図 3-7(d)に示した。既往の代表的な研究例^{(9),(10)}では、見掛けの拡散係数と推計拡散係数間について検討していること、検証の対象としているセメント系材料の種別もモルタルのみならずペーストおよびコンクリートであり、配合や使用材料等も、本研究でのそれとは異なることから、厳密な意味での比較は困難である。しかし、基本的な配合(水結合材比)や使用材料(セメントや混合材)は、概ね同様であることから、大まかな比較は可能であると考へた。これから、実効拡散係数の全ての範囲において、既往の代表的な研究例に比べ、大幅に解析精度の改善が図られる傾向にあることが分かる。また、図 3-8(c)に示すように、実効拡散係数が大きくなるにつれて、解析精度の値が小さくなる傾向が見受けられた。

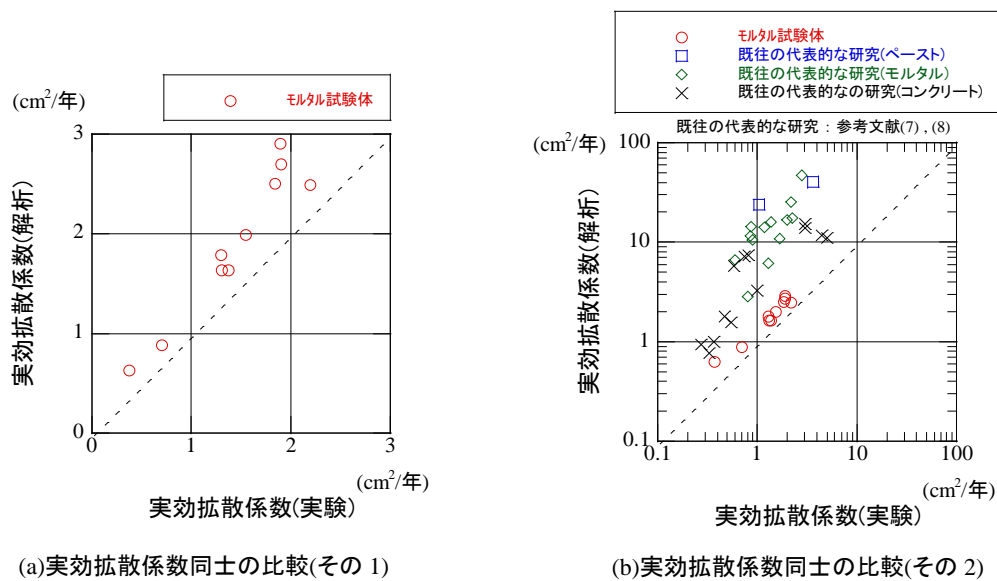


図 3-8 本研究で提案する数値モデルによる推定精度

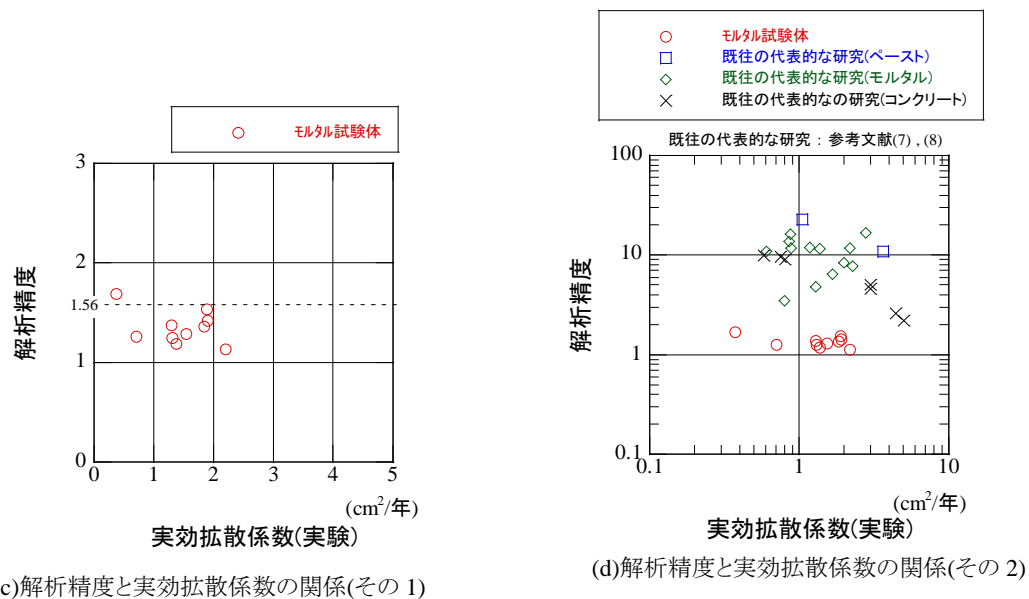


図 3-8 本研究で提案する数値モデルによる推定精度(続き)

3.4.2 ポゾラン高含有セメントモルタル試験体に対する適用性の検証

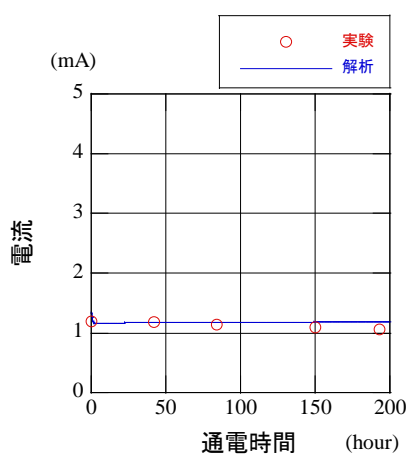
(1) 電流およびイオン種の時刻歴

結果の一例として、BLC523(ポゾラン:石炭ガス化溶融スラグ, 低熱ポルトランドセメント粉末度:中程度($1950\text{cm}^2/\text{g}$), ポゾランの粉末度: $4090\text{cm}^2/\text{g}$) の場合の, 電流, 陽極側セル溶液および陰極側セル溶液の pH および陽極側セル溶液内の $[\text{Cl}^-]$ の時刻歴について, 実験値と解析結果を比較したものを, 図 3-9 に示す.

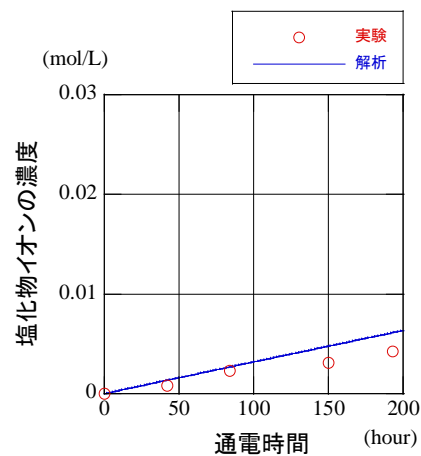
電流の経時変化を, 図 3-9 (a)に示す. 解析結果は実験値を良好に再現している.

陽極側セル溶液内の $[\text{Cl}^-]$ の定常状態における経時変化を, 図 3-9 (b)に示す. 解析結果は, 濃度が直線的に増加する傾向を再現すると共に, その増加勾配は, ほぼ実験値に対応している. $[\text{Cl}^-]$ の勾配から算出される流束, ひいては実効拡散係数の推定精度の良否については, 次項で改めて考察する.

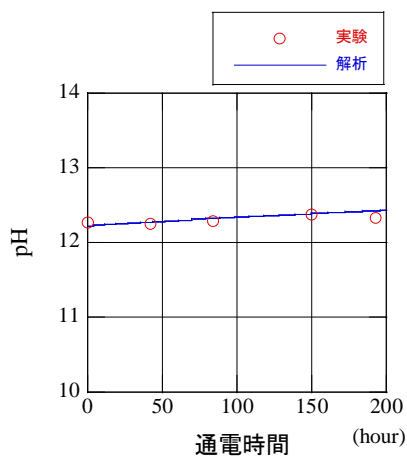
それぞれ陰極側セル溶液および陽極側セル溶液の pH の時刻歴を, 図 3-9 (c)および(d)に示す. 電極反応として生じる水の電解に伴う陰極側セル溶液の pH の上昇, および陽極側セル溶液の pH の下降傾向がほぼ再現されている. 紙面の関係上割愛するが, 他水準においても, これらの時刻歴を 1.0~3.0 倍の範囲で再現していた. モルタル試験体の場合に比べて, やや差異があるが, 3. で述べた数値モデルは, 概ね妥当であると判断し, 次項では実効拡散係数の推定精度を考察する.



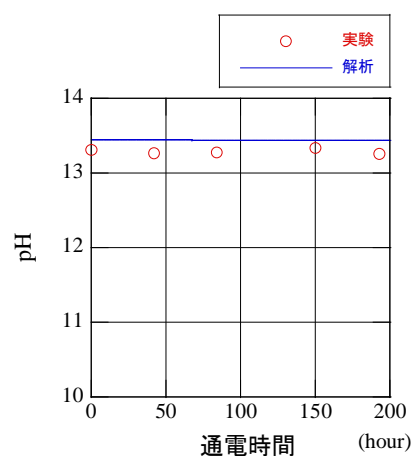
(a)陽極と陰極間に流れた電流



(b)陽極側セル溶液内の塩化物イオンの濃度



(c)陰極側セル溶液の pH



(d)陽極側セル溶液の pH

図 3-9 実験結果と解析結果の比較例(ポゾラン高含有セメント:BLC523 の場合)

(2)各種因子と塩化物イオン実効拡散係数の推定精度の関係

著者らが提案するポゾラン高含有セメント⁽⁴⁾は、その構成材料であるベースセメント(低熱ポルトランドセメント)およびポゾラン(フライアッシュ、石炭ガス化溶融スラグ)の粉末度を変化させたことが特徴の一つである。このため、構成材料の粉末度と塩化物イオンの実効拡散係数の関係という観点から解析による推定精度を検証した。

ポゾランとして石炭ガス化スラグを用いた時の結果を図 3-10(a)および(b)に、示す。ベースセメント(低熱セメント)の粉末度が変化した場合、石炭ガス化スラグの粉末度が変化した場合の結果を、それぞれ図 3-10(a)および図 3-10(b)に示す。図 3-10(a)に示すように、低熱セメントの粉末度が変化した場合、4.1 のモルタル試験体の場合と同様、解析結果は、実験値をやや過大に評価する傾向にある。また、解析精度は、1.37～2.66 の範囲にあり、モルタル試験体の場合に比べ、やや劣る結果

となっている。実効拡散係数が増大するにつれて、解析精度の値が低減する傾向は、モルタル試験体の場合と同様である。図 3-10(b)に示すように、石炭ガス化スラグの粉末度が変化する場合、スラグの粉末度に対して、実効拡散係数は鈍感である傾向を反映し、粉末度との明確な関係は見出されない。解析精度も 1.84~2.22 であり、モルタル試験体の場合に比べ、実効拡散係数の推定精度はやや劣っている。ポゾランとしてフライアッシュを用いた場合を、図 3-10(c)および(d)に示す。ベースセメント(低熱ポルトランドセメント)の粉末度が変化した場合、およびフライアッシュの粉末度が変化した場合の結果を、それぞれ図 3-10(c)および図 3-10(d)に示す。図 3-10(c)に示すように、低熱セメントの粉末度が変化した場合、BLF512 はやや特異的な結果を示したが、全体として、解析結果は実験値をやや過大に評価している。解析精度は、1.95~2.75 の範囲にあり、モルタル試験体の場合に比べて実効拡散係数の推定精度はやや劣っている。また、実効拡散係数が増大するにつれて、解析精度の値が小さくなる傾向がみられる。図 3-10(d)に示すように、フライアッシュの粉末度が変化した場合、BLF521 がやや特異的な結果を示したが、全体として、解析結果をやや過大に評価する。解析精度の値と解析精度は 1.95~2.23 の範囲にあり、モルタル試験体の場合よりもやや劣り、実効拡散係数の増大と共に、小さくなる傾向にある。低熱セメント単体の場合の結果を、図 3-10(e)に示す。モルタル試験体の場合とは異なり、解析精度は 0.830~1.01 の範囲にあった。

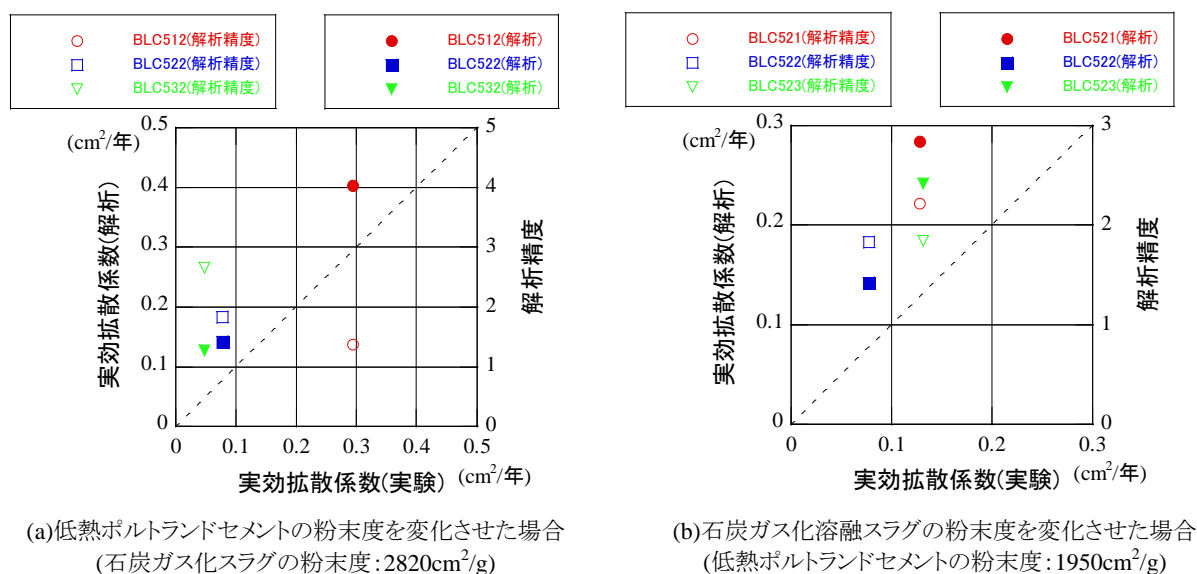


図 3-10 セメントおよびポゾランの粉末度と塩化物イオンの実効拡散係数の推定精度との関係

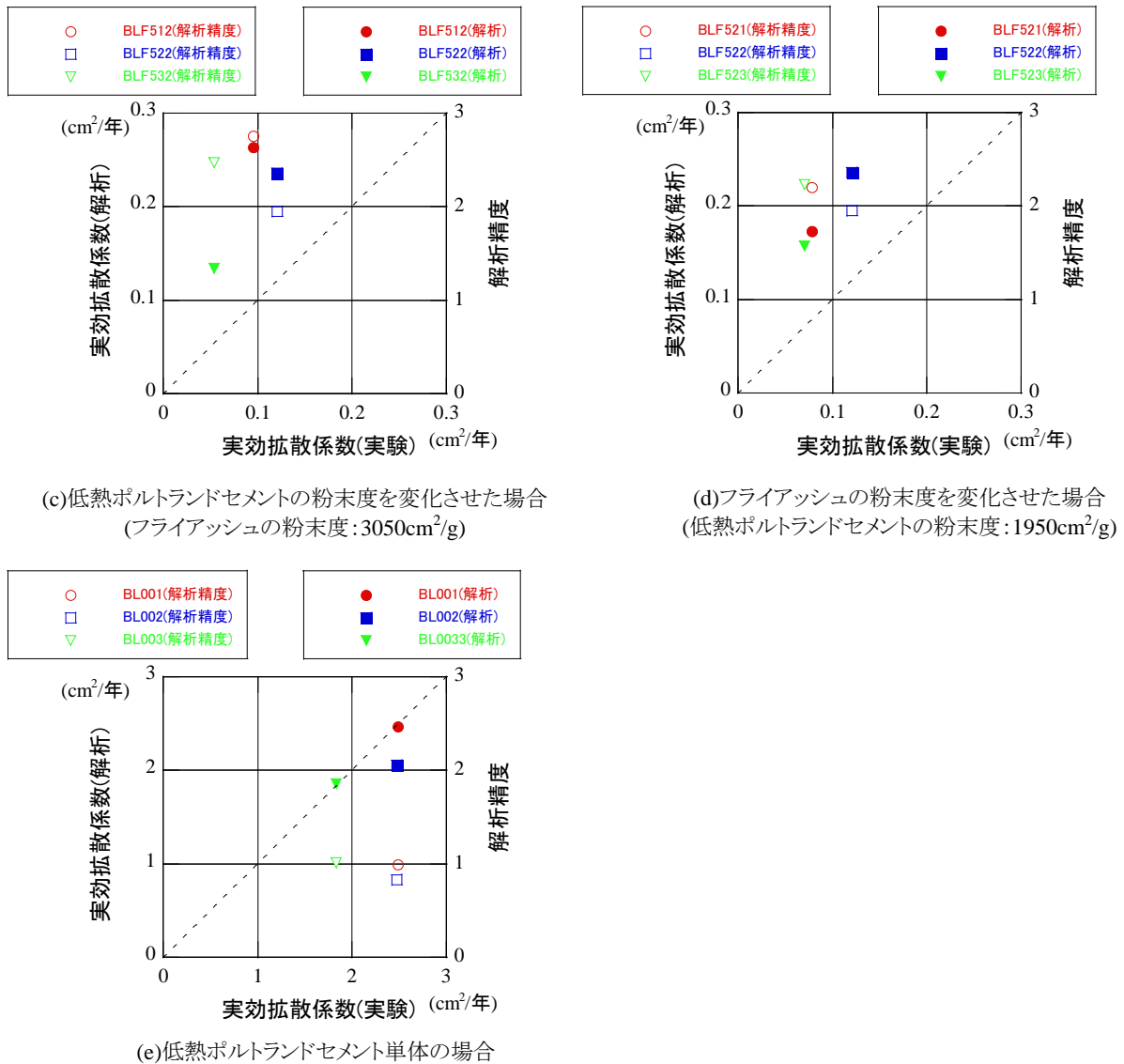


図 3-10 セメントおよびポゾランの粉末度と塩化物イオンの実効拡散係数の推定精度との関係 (続き)

(3) 総合評価

以上の結果から、低熱セメント単体の一部(BL001, BL002)を除き、解析結果は実験値をやや過大に評価し、解析精度は 1.01～2.75 の範囲で評価することがわかった。

図 3-10(a)～(e)の全ての結果をまとめたものを、図 3-11 に示す。さらに、図 3-10(b), (d)では、(1)のモルタル試験体に対する解析結果および既往の代表的な研究例による推定結果(9),(10)も併せて示した。(2)の場合と同様、厳密な比較は困難ではあるが、既往の研究例と比較し、推定精度が大幅に改善される傾向にある。

ここで最も重要なことは、解析結果は、実効拡散係数が減少するにつれて、その推定精度が低下傾向にあることである。これは、3.2 のモデル化手法において、細孔溶液中のイオン種-細孔壁表

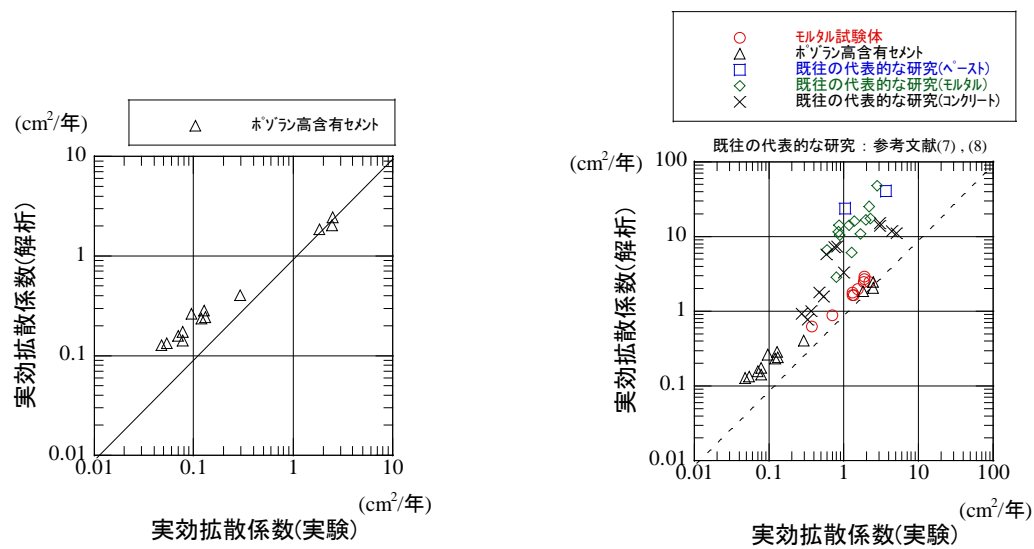
面間の電氣的相互作用を総称した収斂効果を考慮していないことに大きく起因すると考えられる。収斂効果は、細孔壁表面に形成される電気二重層に起因するもので、通常正に帯電している。電気泳動実験においては、非定常状態では、塩化物イオンの侵入に伴い、細孔壁表面に塩化物イオンが徐々に吸着し、非定常状態終了時には、帯電状態は負に変化する。したがって、定常状態では、塩化物イオン等のアニオンの侵入に対して斥力が作用し、その移動速度は減速する。(1)および(2)で示した解析結果の大多数が、実効拡散係数を過大に推定するのは、この収斂効果を考慮していないことにあると考えられる。さらに、収斂効果の大小は、イオン種と細孔壁表面間の距離とも関連することから、セメント系材料の細孔径分布とも深く関わる。すなわち、相対的に径の小さい細孔の量が多い材料ほど、収斂効果の影響をより強く受ける。後述するように、著者らが提案するポゾラン高含有セメントは、10~100nmの範囲の細孔量が多く、一方で100 μ m以上のやや粗大な細孔の量が少ない傾向にあることから、モルタル試験体よりも収斂効果の影響を相対的に強く受ける。提案する推定モデルが、モルタル試験体の場合よりも、相対的に実効拡散係数を過大に評価する傾向にある理由はここにあると考えられる。

提案する推定モデルでは、セメント系材料の材料特性として空隙特性のみを考慮し、材料内部を流れる電流の値から定めていることが、特徴の一つである。これは、モルタル試験体で考慮したW/B、結合材の種類、S/B および養生条件、ポゾラン高含有セメントで考慮したセメントおよびポゾランの粉末度およびポゾランの種類に拠らず、電流の大小のみで、その塩化物イオン実効拡散係数を評価し得る可能性を示すものである。このような傾向は、コンクリートにも当てはまることが報告されていることから⁽¹¹⁾、本研究で提案する推定モデルはコンクリートに対しても適用可能である見通しが得られた。

提案する推定モデルでは、電気泳動法における定常状態初期(非定常状態の終了時)におけるpH および電流を参照して実効拡散係数を推定する。したがって、推定モデルによって、定常状態を代替することにより、電気泳動法の試験期間の短縮化が可能であり、試験期間を、概ね 25%程度にまで短縮化されることが分かった(図 3-12)。実効拡散係数が 2.0cm²/年以上の場合の結果が特異的であり、その原因は不明であるが、それ以外では、20%~30%の範囲にあることがわかる。電気泳動法は、急速促進試験と位置付けられるが、試験期間が長期化する事例が報告されており、この観点からも、推定モデルの有用性を主張することができる。

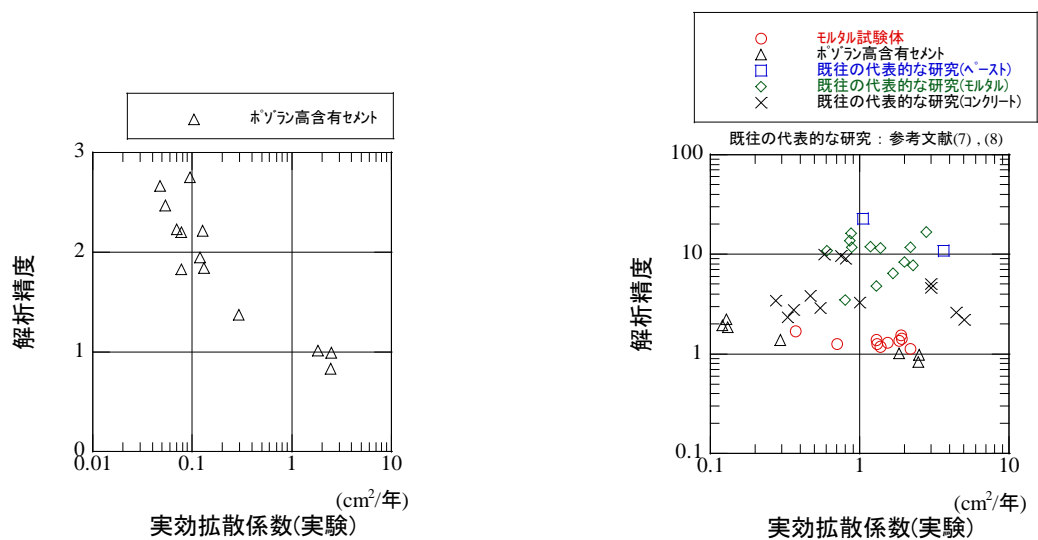
さらに、電流は試験体の形状・寸法および実効電圧から、体積抵抗率への換算が可能である。したがって、本研究の結果は、かねてより経験的には指摘されてきた電気抵抗率と拡散係数との関係について、電極反応や共存イオン種の影響を考慮することにより、合理的な解釈の見通しが得られた。

体積抵抗率は計測が簡便であり、現場での計測も可能な物性値であることから、本研究で得られた知見を発展させることにより、コンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数に関する非破壊検査方法を確立することができると考えられる。



(a)実効拡散係数同士の比較(その 1)

(b)実効拡散係数同士の比較(その 2)



(c)解析精度と実効拡散係数の関係(その 1)

(d)解析精度と実効拡散係数の関係(その 2)

図 3-11 本研究で提案する数値モデルによる推定精度

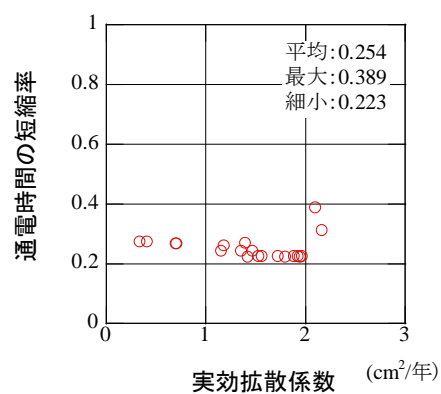


図 3-12 本研究で提案する数値モデルを使用した場合の通電時間の短縮の程度

3.5 本章のまとめ

コンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数を簡便に評価する手法の開発に資することを目的に、電気泳動法に対する数値解析を実施した。得られた知見は以下のように纏められる。

- (1) 複数のイオン種の流束の駆動力が電位勾配および濃度勾配で定義される, Nernst-Planck 式を構成則としたイオン種の移動を記述する有限要素プログラムを作成し, 塩化物イオン実効拡散係数に対する推定モデルを考案した。
- (2) (1)で考案した推定モデルの適用性を検証することを目的に, 結合材の種類, W/B, S/B および養生条件を因子としたモルタル試験体を作製し, 塩化物イオンの実効拡散係数を測定した。さらに, 著者らが提案するポゾラン高含有セメントモルタル中の塩化物イオン実効拡散係数の概要を述べ, 提案する推定モデルの適用性の検証の対象とした。
- (3) (1)で考案した推定モデルを, (2)の2種のセメント材料に対して適用し, 塩化物イオン実効拡散係数を推定した。その結果, W/B 等を影響因子としたモルタル試験体では, 実験値を, 1.13～1.69 倍の範囲で精度良く推定することが確認された。一方, ポゾラン高含有セメントに対しては, やや解析精度が低下し, 実験値の 0.830～2.75 倍の範囲で推定されることが確認された。このことから, いずれの場合についても, 既往の代表的な研究例と比較して, 大幅に推定精度の改善が図られる傾向にあると共に, 評価に要する期間を 25% 程度に短縮可能であることがわかった。
- (4) 今後, 以下のような課題が挙げられる。まず, 収斂効果の考慮等のようなモデル化手法の推定精度の向上が挙げられる。次に, 本研究で用いた細骨材 (ISO 679) で定める標準砂および豊浦標準砂) 以外の骨材が用いられたセメント系材料に対する検討が重要となる。2 章で述べた通り, 再生骨材の場合, 吸水率に比例して実効拡散係数が増大する例が報告されている。さらに, 粗骨材が含まれたコンクリートに対する適用性の検証や, ひび割れ等を有する場合やこれが補修されたコンクリートに対する適用性の検討が課題として挙げられるが, 次章では, コンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数に対する影響因子の一つである材齢について検討すると共に, その簡易評価方法について考察する。

参考文献

- (1) 土木学会:2012 年制定 コンクリート標準示方書[設計編], 丸善, 2012.
- (2) 土木学会:コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(338 委員会)委員会報告書, コンクリート技術シリーズ 88, 2009.
- (3) 久田 真:通電によるコンクリート中のイオンの移動に関する研究, 東京工業大学学位請求論文, 1995.
- (4) 五十畑達夫, 秋山達志, 狩野和弘, 松井 淳:ポゾラン高含有セメントの水和進行, セメントコンクリート論文集, Vol.56, pp.50-57, 2003.
- (5) E. Samson and J. Marchand : Numerical Solution of the Extended Nernst-Planck Model, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.215, pp.1-8, 1999.

- (6) E. Samson, J. Marchand, J. L. Robert and J. P. Bournazel : Modelling Ion Diffusion Mechanics in Porous Media : International Journal for Numerical Methods in Engineering, Vol.46, pp.2003-2060, 1999.
- (7) 電気化学協会:電気化学便覧 第4版, 丸善, 1985.
- (8) T. Sugiyama, T. Tsuji, T. W. Bremner : Relationships Between Coulomb and Migration Coefficient of Chloride Ions for Concrete in Steady-State Chloride Migration Test, Magazine of Concrete Research, Vol.53, No.1, pp.13-24, 2001.
- (9) 皆川 浩, 久田 真, 榎原彩野, 齋藤佑貴, 市川聖芳, 井上浩男:コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, pp.119-131, 2010.
- (10) 齋藤佑貴, 植村翔太, 皆川浩, 久田真:海洋干満帯に暴露したコンクリート大型試験体の電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.875-880, 2011.
- (11) 杉山隆文, Sorn VIRA, 辻 幸和, 大城 武:フライアッシュの塩分浸透性の迅速評価に関する電気泳動法の適用, 土木学会論文集, No.711/V-56, pp.191-203, 2002.

第4章 体積抵抗率に基づくコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数の簡易評価方法の提案

4.1 はじめに

第3章では、結合材の種類、水結合材比、細骨材結合材重量比および養生条件を因子としたモルタル試験体を作製し、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数に及ぼす影響因子を、詳細に検討した。さらに、塩化物イオンの他に、共存イオンおよび電極反応の影響を考慮した評価モデルを作成し、電流または電流への換算が可能な体積抵抗率を主な入力物性値として、塩化物イオン実効拡散係数を概ね推定できることを確認した。しかし、提案する評価モデルは、実効拡散係数が $0.1\text{cm}^2/\text{年}$ を下回る場合、過大に推定する傾向にあることや、煩雑な数値解析の実施が前提となる等、課題も残されている。

本章では、2章の既往の文献調査結果において、塩化物イオン実効拡散係数に対して影響を及ぼすことが指摘されている、材齢との関係について、検討し、平易な評価式の提案を目指す。さらに、3章の結果を踏まえて、室内試験および既往の文献調査結果をもとに、体積抵抗率を主な入力物性値として実効拡散係数を簡易に算出する実験式の提案を目指す。実験式の作成にあたっては、現場への適用も視野に、含水率に関する補正も含めた定式化を行った後、小数の標本集団から、母集団の性質の推定が可能な **Bootstrap** 法を用いて、解析精度の改良を行った。

4.2 コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数の材齢依存性

4.2.1 実験概要

(1) 実験要因および水準

実験要因として、以下を設定した。

① 結合材の種類

結合材として、普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュセメント **B** 種(フライアッシュの内割混合率は 15%)の 2 水準とした。

② コンクリートの配合

結合材として、普通ポルトランドセメントを用いた場合、水セメント比は、40%および 60%の 2 水準とし、フライアッシュセメント **B** 種の場合には、水結合材比は、40%、50%および 60%の 3 水準とした。

③ 養生条件

結合材として、普通ポルトランドセメントを用いた場合、標準養生および気中養生(温度:20℃, 相対湿度:60%の恒温室内に静置)の 2 水準とした。フライアッシュセメント **B** 種の場合には、標準養生、湿潤養生および気中養生(温度:20℃, 相対湿度:60%の恒温室内に静置)の 3 水準とした。

④ 材齢

結合材として、普通ポルトランドセメントを用いた場合の材齢は、28 日 182 日、365 日および 548 日の 4 水準とした。フライアッシュセメント **B** 種の場合の材齢は、91 日、182 日および 365 日の 3 水準とし、一部の水準については、365 日以降も追加した。

以上の①～④をまとめたものを表 4-1 に示す。

表 4-1 実験水準

結合材の種類	水結合材比 (%)	養生 条件	材齢(日)					
			28	91	182	365	548	657
フライアッシュ セメント B 種	40	標準		○	○	○	○	
		湿潤		○	○	○	○	
		気中		○	○	○	○	
	50	標準		○	○	○	○	
		湿潤		○	○	○	○	
		気中		○	○	○		○
	60	標準		○	○	○	○	
		湿潤		○	○	○	○	
		気中		○	○	○		○
普通ポルトラン ドセメント	40	標準	○		○	○	○	
		気中	○		○	○	○	
	60	標準	○		○	○	○	
		気中	○		○	○	○	

(2) 試験体の製作

①形状・寸法

コンクリート標準示方書[規準編]⁽¹⁾に準拠し、直径 100mm、高さ 200mm のシリンダー試験体とした。試験体は、1 水準につき 3 体ずつ作製した。

②使用材料

セメントは、セメント協会から販売されている研究用セメントを使用した(表 4-2)。フライアッシュはⅡ種(密度:2.34g/cm³、ブレン値:3700cm²/g)を用いた(表 4-3)。細骨材は、山砂(表乾密度:2.56g/cm³、吸水率:1.77%、粗粒率(FM):2.59)を、粗骨材は、碎石(最大寸法:20mm、粗粒率(FM):6.67、表乾密度:2.68g/cm³、吸水率:1.37%)を、それぞれ用いた。混和剤には、AE減水剤としてBASF製ポゾリス No.70 を、空気量調整剤として、フライアッシュセメント B 種の場合にはBASF製マイクロエア 785 を、普通ポルトランドセメントの場合にはBASF製マイクロエア 202 を、それぞれ使用した。

③コンクリートの示方配合

コンクリートの示方配合を表 4-4 に示す。

④養生条件

表 4-2 研究用セメントの物理・化学特性

(a) 化学成分

化学成分(wt. %)							
ig. Loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
0.62	0.09	21.36	5.28	2.66	65.02	1.46	2.08

化学成分(wt. %)						全アルカリ(%)
Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl	Na ₂ O _{eq}
0.29	0.48	0.27	0.24	0.09	0.01	0.61

(b) 物理特性

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	凝結			安定性 (パット法)
		水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	
3.16	3480	29.1	1-46	2-54	良

強さ(N/mm ²)					
圧縮			曲げ		
3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日
31.3	47.6	66.4	6.4	8.0	8.9

(c) 鉱物組成

けい酸三カルシウム (3CaO・SiO ₂)	けい酸二カルシウム (2CaO・SiO ₂)	アルミン酸三カルシウム (3CaO・Al ₂ O ₃)	鉄アルミン酸四カルシウム (4CaO・Al ₂ O ₃ ・Fe ₂ O ₃)
57	18	9	8

表 4-3 フライアッシュの化学成分

化学成分(wt. %)						
ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1.58	54.03	25.42	6.02	3.00	1.19	0.21

化学成分(wt. %)				
Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
0.19	1.36	1.37	0.41	0.04

表 4-4 コンクリートの示方配合

(a) フライアッシュセメント B 種の場合(水結合材比 60%)

		単位量(kg/m ³)								
W/(C+F) (%)	s/a (%)	C	W	F	S	G	AE 減水剤 ホゾリス No.70	空気量調整剤 マイクロエア 785	スランプ (cm)	空気量 (%)
60	46.2	215	152	38	861	1029	2.53	1.0A	8±1	5±1

(b) フライアッシュセメント B 種の場合(水結合材比 50%)

		単位量(kg/m ³)								
W/(C+F) (%)	s/a (%)	C	W	F	S	G	AE 減水剤 ホゾリス No.70	空気量調整剤 マイクロエア 785	スランプ (cm)	空気量 (%)
50	44.2	265	156	47	796	1032	3.12	1.0A	8±1	5±1

(c) フライアッシュセメント B 種の場合(水結合材比 40%)

		単位量(kg/m ³)								
W/(C+F) (%)	s/a (%)	C	W	F	S	G	AE 減水剤 ホゾリス No.70	空気量調整剤 マイクロエア 785	スランプ (cm)	空気量 (%)
40	42.2	336	158	59	728	1024	3.95	1.0A	8±1	5±1

表 4-4 コンクリートの示方配合 続き

(d) 普通ポルトランドセメントの場合(水セメント比 60%)

		単位量(kg/m ³)								
W/C (%)	s/a (%)	C	W	F	S	G	AE 減水剤 ボゾリス No.70	空気量調整剤 マイクロエア 202	スランプ (cm)	空気量 (%)
60	46.5	253	152	0	872	1029	3.80	0.50A	8±1	5±1

(e) 普通ポルトランドセメントの場合(水セメント比 40%)

		単位量(kg/m ³)								
W/C (%)	s/a (%)	C	W	F	S	G	AE 減水剤 ボゾリス No.70	空気量調整剤 マイクロエア 202	スランプ (cm)	空気量 (%)
40	42.7	395	158	0	744	1024	1.50	2.0A	8±1	5±1

標準養生槽または恒温室(温度:20℃, 相対湿度:60%)内に静置し, 所要の材齢まで養生した。

(3) 塩化物イオン実効拡散係数の測定

土木学会で標準化された試験方法の一つである電気泳動法を用いて, 塩化物イオンの実効拡散係数を評価した。

4.2.2 既往の文献調査

参考文献(2)を参照しつつ, 国内外の文献を網羅的に調査し, 計測時の材齢が明記された塩化物イオン実効拡散係数の実測値として, 計 154 個を収集した^{(3)~(11)}。

4.2.3 結果と考察

(1) 普通ポルトランドセメントの場合

普通ポルトランドセメントを結合材として用いた場合について, 各材齢における塩化物イオン実効拡散係数を図 4-1 に示す。実値および基準材齢と位置付けた 28 日時の値で除して無次元化した結果を, それぞれ図 4-1(a)および図 4-1(b)に示す。さらに, 4.2.2 で実施した既往の文献調査結果^{(3)~(11)}も併記したものを, 図 4-1(c)に示す。さらには次式に示した fib における見掛けの拡散係数の評価式⁽¹²⁾において, 経時変化を考慮する関数を適用した結果を図 4-2(d)に示す。

$$D_0 = \left(\frac{t_0}{t} \right)^a \quad (4-1)$$

ここに, D_0 : 基準化実効拡散係数(材齢 t における実効拡散係数を, 基準材齢時の実効拡散係数で除した値)

t_0 : 基準材齢 (普通セメントの場合は 0.0767 年 (=28 日), 混合セメントの場合は 0.249 年 (=91 日))

t : 養生材齢 (年)

a : 実験定数

超長期材齢時においては, 見掛けの拡散係数が加齢に伴って低下するとの報告がある⁽³⁾が, 材齢 2 年程度までの範囲ではそのような傾向は見出されず, 概ね基準材齢(28 日)での値が維持される結果となっている. このことから, fib における評価式による回帰結果も思わしくない.

(2) 混合セメントの場合

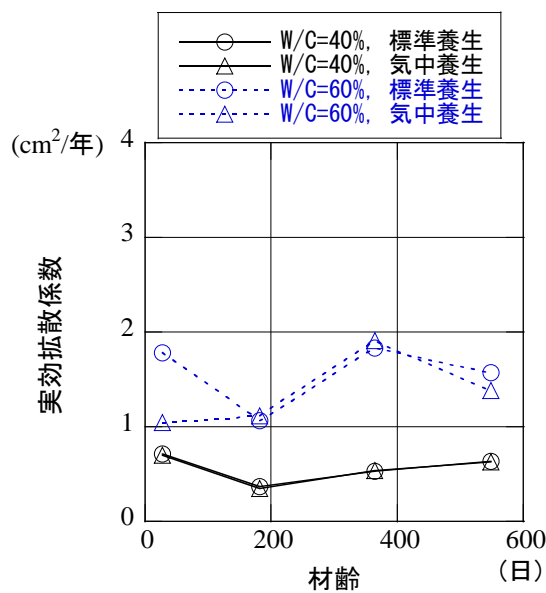
フライアッシュセメント B 種を結合材として用いた場合の, 各材齢における塩化物イオン実効拡散係数を, 図 4-2 に示す. 一般に, フライアッシュの混和によるコンクリートの圧縮強度の発現への寄与を評価するために, 通常材齢 28 日および 91 日における活性度指数が評価され, この材齢範囲内において, 強度管理がなされる. 本章では, フライアッシュセメントを結合材として用いたコンクリートの材齢 28 日までの強度発現性よりも, ポゾラン反応に起因したセメント硬化体の緻密化と遮塩性能との関連に着目することから, 基準材齢を 91 日と位置付けることにした. 普通ポルトランドセメントの場合と同様に, 実値および, 材齢 91 日時の値で除して無次元化した結果を, それぞれ図 4-2(a)および図 4-2(b)に示している. さらに, 4.2.2 で実施した既往の文献調査結果^{(3)~(11)}も併記したものを図 4-2 (c), さらには fib における見掛けの拡散係数の評価式において, 経時変化を考慮する関数を適用した結果を図 4-2(d)に示す. フライアッシュセメントのような混合セメントでは, 強度等の物性に材齢依存性が見受けられることは, 良く知られている. 塩化物イオン実効拡散係数に関しても, ある特定の配合において, 加齢に伴う低減傾向は報告されている⁽⁴⁾が, 大多数は, 短期材齢の場合に関する結果である. 本研究で取得したデータは, 材齢 91 日以降の中～長期材齢時の値であり, 加齢に伴う低減傾向が継続していることが分かる. さらに, 図 4-2(c)では, べき乗関数で回帰し, 良好に評価できることを確認した. fib の評価式によっても, 概ね良好な回帰結果を得たが, べき乗関数で回帰した方が, 決定係数が大きい.

(3) 総合評価

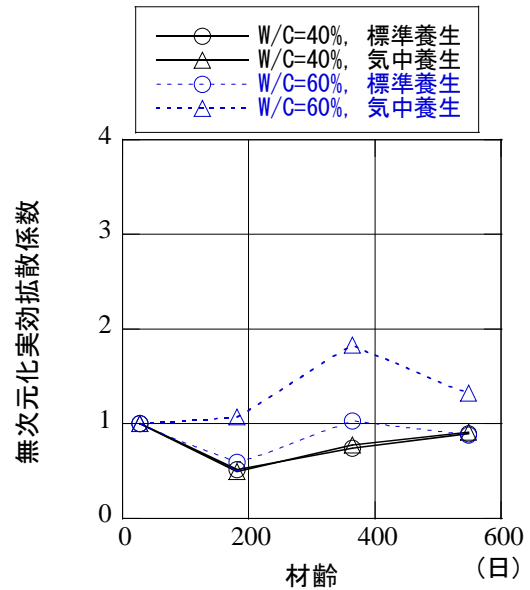
以上の結果から, 結合材の種類によって, 塩化物イオン実効拡散係数の経時変化(材齢依存性)は大きく異なることが明らかとなった.

普通ポルトランドセメント系では, 配合(水セメント比等)や養生条件等にかかわらず, 基準材齢(28 日)における値が, ほぼ維持される結果となった. したがって, コンクリートが, 物理的あるいは化学的な変状による劣化が生じない限り, 塩化物イオン実効拡散係数はほぼ一定と考えてよく, 現行のコンクリート標準示方書での考え方は, 概ね妥当といえる.

一方, フライアッシュ等が混和された混合セメント系においては, 配合(水結合材比)や養生条件にかかわらず, 材齢 91 日以降, 加齢による低減傾向が明瞭であり, 材齢 182 日～1 年時点で, 1/3 程度となった. さらに, 基準材齢と位置付けた 91 日時点の値で除して無次元化した値は, べき乗

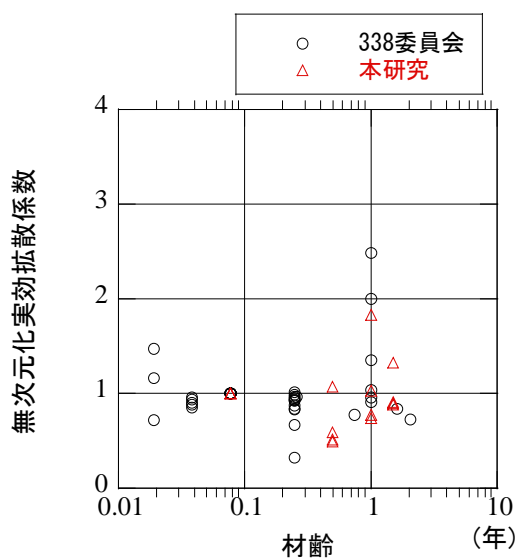


(a) 実値の場合

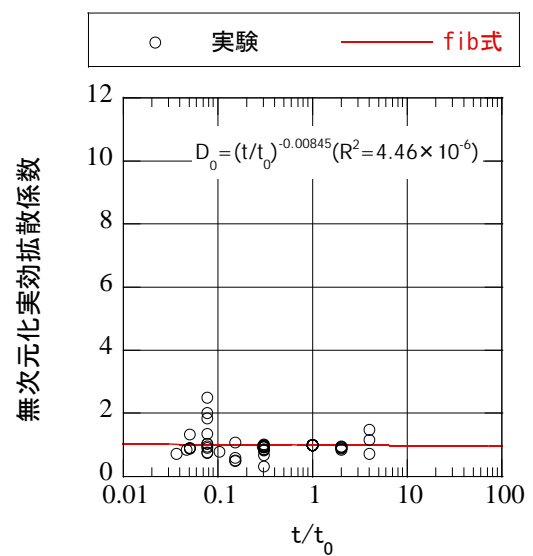


(b) 無次元化による整理その 1

図 4-1 塩化物イオン実効拡散係数と養生材齢との関係(普通ポルトランドセメントの場合)

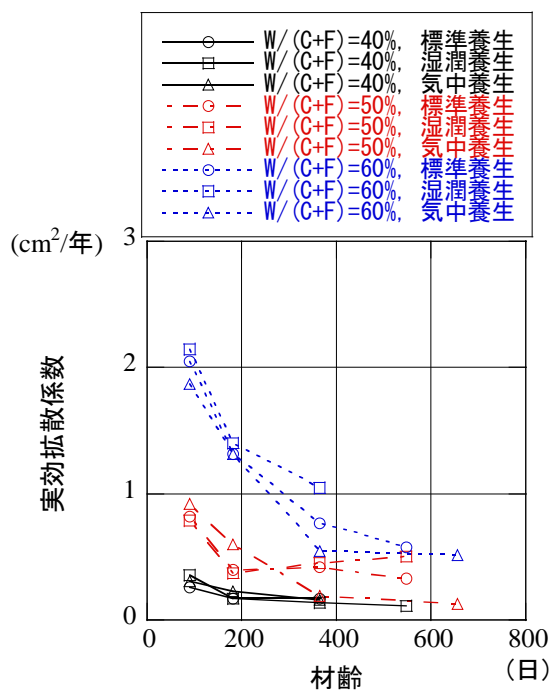


(c) 無次元化による整理その 2

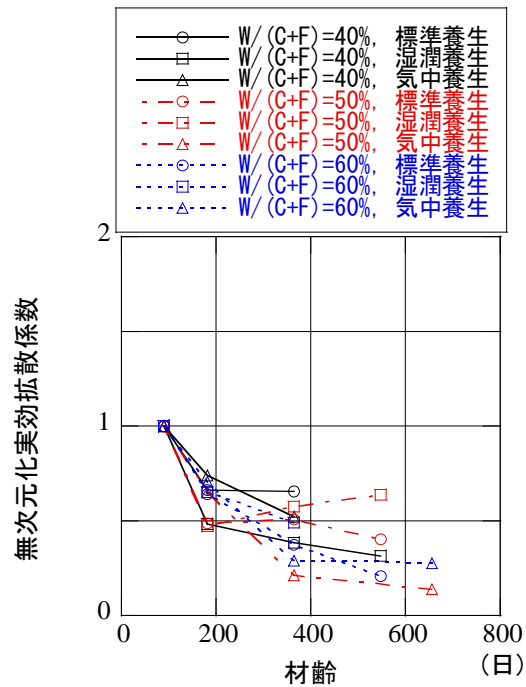


(d) FIB の評価式による回帰結果

図 4-1 塩化物イオン実効拡散係数と養生材齢との関係(普通ポルトランドセメントの場合)続き

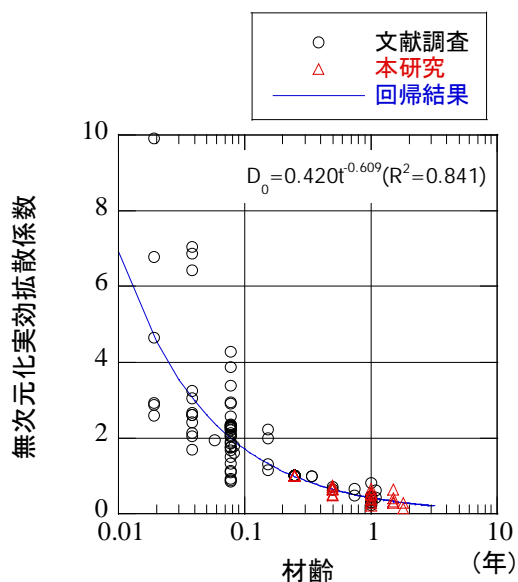


(a) 実値の場合

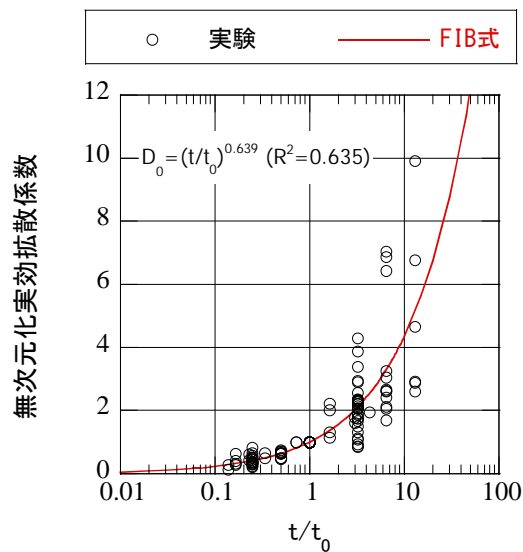


(b) 無次元化による整理その 1

図 4-2 塩化物イオン実効拡散係数と養生材齢との関係(混合セメントの場合)



(c) 無次元化による整理その 2



(d) fib の評価式による回帰結果

図 4-2 塩化物イオン実効拡散係数と養生材齢との関係(混合セメントの場合)続き

関数で良好に表現され、fib による評価式よりも良好な精度で表すことが確認された。回帰関数にべき乗関数を用いた物理的根拠は無く、関数の形状および回帰の良否(決定係数 R^2 の大小)から選択した。いうまでもなく、コンクリートの物理・化学特性を支配する最大の要因は、水結合材比であるが、塩化物イオン拡散係数では、これ以外の要因の影響も無視しえず、水結合材比等を説明変数とした重回帰式による推定精度は、必ずしも良好ではない⁽²⁾。このことから、本研究では、基準材齢91日における塩化物イオン実効拡散係数の実測を前提とした評価式を提案した。現行のコンクリート標準示方書での考え方は、塩化物イオン拡散係数をやや過大に評価する傾向にあり、安全側の考え方といえるが、今後塩化物イオン拡散係数の経時変化を考慮してゆくこと⁽¹²⁾が、より合理的な設計・照査に繋がるといえる。

$$D_0 = 0.420 t^{-0.609} \quad (4-2)$$

4.3 コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数の簡易評価

4.2 において、結合材として、フライアッシュセメントを結合材として用いたコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数が、長期間にわたって低減傾向を示すことが確認された。しかし、図 4-2 で示したデータは、全て養生条件が管理された室内試験による結果であり、供用下での RC 構造物中のコンクリート中の塩化物イオン拡散係数が、必ずしも同様な経時変化を示すとは限らない。そこで、本章では、コンクリートの体積抵抗率を利用して、塩化物イオン実効拡散係数を簡易に評価する方法を提案する。

4.3.1 実験概要

4.2 で述べた、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数を評価するために使用した試験体を用いて、含水率および体積抵抗率を評価した。

(1) 含水率の測定

含水率は、(3)の体積抵抗率の計測時に義務付けられている含水率の計測手順(JIS A 1476(建築材料の含水率測定方法))に則り、式(4-1)で定義する質量基準質量含水率を指すものとし、以後単に含水率ということとする。

$$w = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4-3)$$

ここに、

w : 質量基準質量含水率(%)

m : 乾燥前の供試体の質量(kg)

m_0 : 乾燥後の供試体の質量(kg)

乾燥前の供試体の質量は、供用時の供試体の含水状態に対応したものである。乾燥後の供試体 m_0 は、 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ の乾燥炉内で重量の変動がなくなるまで乾燥し、コンクリート内部の空隙中に

ある液状水を全て蒸発させた絶乾状態に対応する.

(2) 体積抵抗率の測定(交流電流を印加した場合)

土木学会規準「四電極法による断面修復材の体積抵抗率測定方法(案)(JSCE-K 562-2008)」⁽¹⁾に準拠して計測した.

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{A}{L} \quad (4-4)$$

ここに,

ρ :体積抵抗率($\Omega \cdot m$)

V :電位差電極間の電位差(V)

A :乾供試体の断面積(m^2)

I :供試体に流れる電流(A)

L :電位差電極間の距離(m)

供試体に印加する交流電圧は 30V 以下とし, 周波数は 60~100Hz として, 電流を計測した.

(3) 体積抵抗率の測定(直流電流を印加した場合)

電気泳動法では, 実効電圧および電流を計測することが定められている. このため, これらの計測値を式(4-3)に代入して体積抵抗率を算出した.

4.3.2 既往の文献調査

含水率と体積抵抗率および体積抵抗率と塩化物イオン実効拡散係数間に関する既往の文献調査^{(13)~(21)}を実施し, 該当するデータ, それぞれ 590 個, 154 個を収集した. なお, 体積抵抗率や塩化物イオン拡散係数には温度依存性が見出されるため⁽²²⁾, ここでは温度が 20℃の状態での計測された結果を参照した.

4.3.3 結果と考察

(1) 定式化

データは, 以下の 3 つの因子で分類した.

結合材の種類

混合セメントでは, その硬化体の細孔構造は, 普通セメントの場合と異なり, 拡散係数のような巨視的な物性値にも影響する. このことから, 混合材を含まない場合(以後, 普通セメント系), および含む場合(以後, 混合セメント系)の 2 種で区別した.

印加電流の種類

直流および交流で区別した.

細孔内溶液中における塩化物イオンの有無

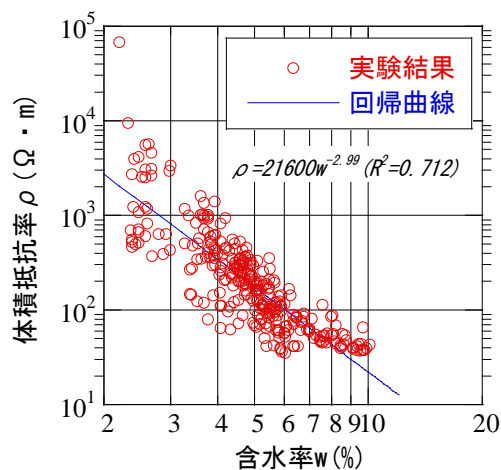
海水中の塩化物イオンが細孔内溶液中に侵入した場合, 塩化物イオンは細孔溶液のイオン強度に大きく影響する. また, 計測されるコンクリートの体積抵抗率は, コンクリート内部の細孔溶液の容積およびその液抵抗(細孔溶液の電導度の逆数)を反映したものであることから, 塩化物イオンの

含有／非含有で区別し、以後塩分の有無と称する。

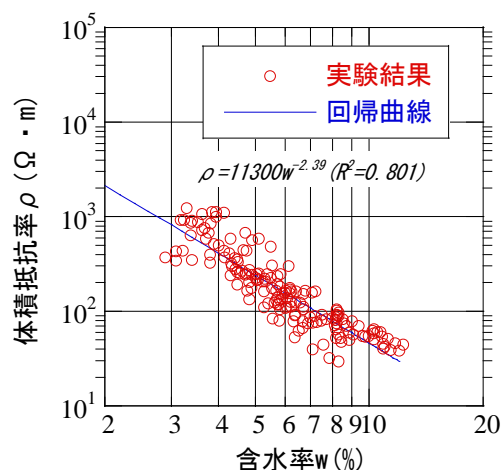
以上のデータを用いて、定式化を行った。

①含水率－体積抵抗率間の関係

含水率と体積抵抗率との関係を、図4-3および図4-4に示す。図中には、測定結果および文献調

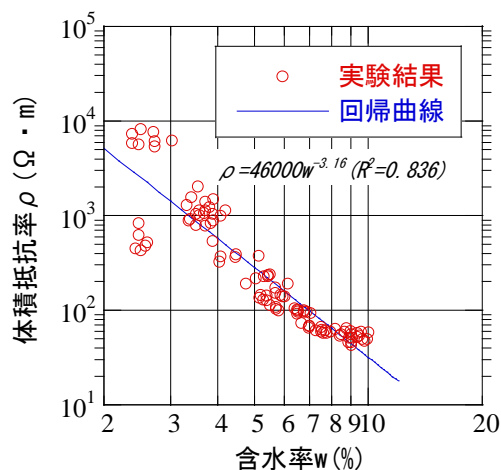


(a) 塩分無－交流の場合

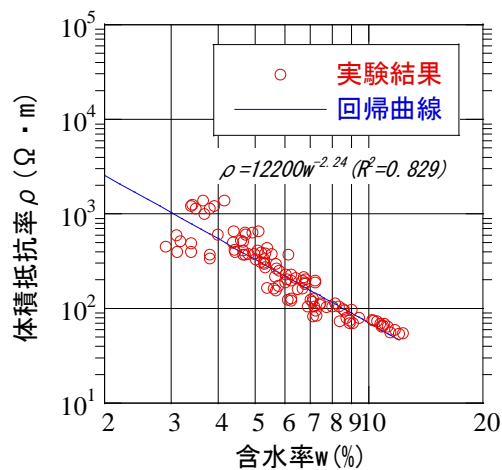


(b) 塩分有－交流の場合

図 4-3 含水率と体積抵抗率との関係(普通セメント系の場合)

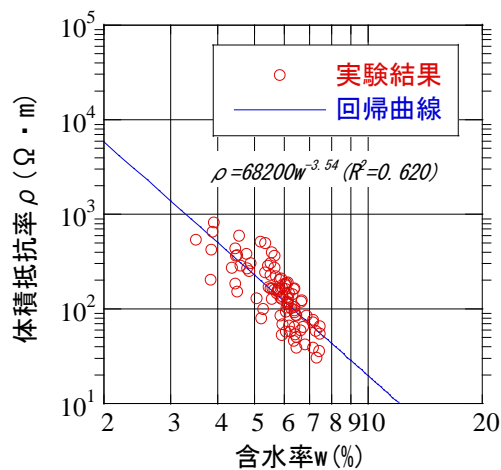


(c) 塩分無－直流の場合

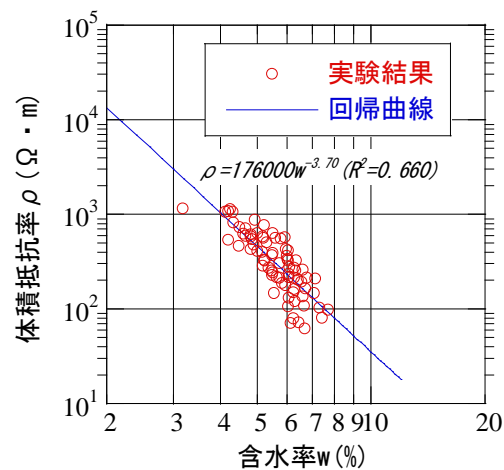


(d) 塩分有－直流の場合

図 4-3 含水率と体積抵抗率との関係(普通セメント系の場合) 続き



(a) 塩分無－交流の場合



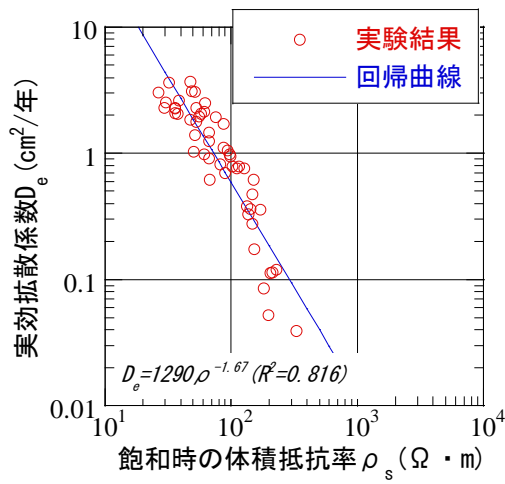
(b) 塩分有－交流の場合

図 4-4 含水率と体積抵抗率との関係(混合セメント系の場合)

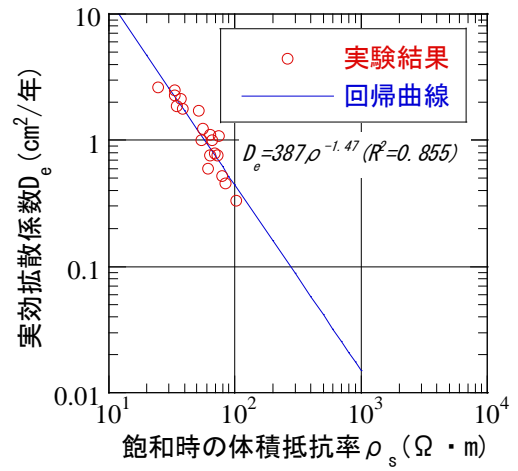
査結果を併せて示す。混合セメント系-直流-塩分無および混合セメント系-直流-塩分有の場合のデータは見当たらなかった。含水率が高くなるにつれて、コンクリート内部の空隙がより多く水で満たされ、飽和の程度が上昇することから、体積抵抗率が減少している。図中には、Archie の式⁽²³⁾を参考に、べき乗関数で回帰した。これは、両対数軸上で、両者が概ね線形に分布すると仮定することを意味する。含水率が4%未満の乾燥が進行している場合には、ばらつきがみられるものの、その他の値の範囲では、概ね線形に分布する傾向となっている。

②体積抵抗率－塩化物イオン実効拡散係数間の関係

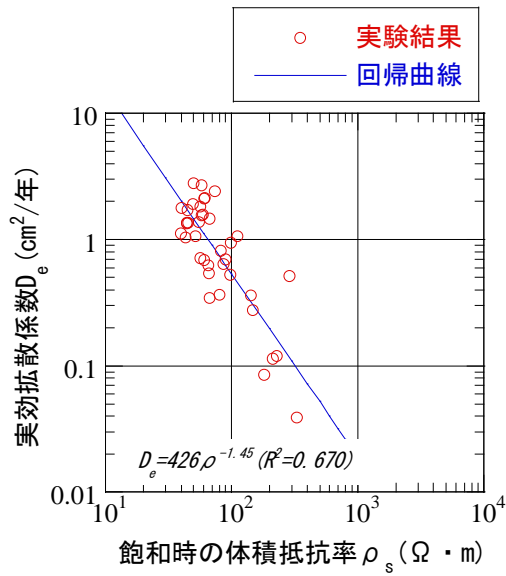
体積抵抗率と塩化物イオン実効拡散係数との関係を、図 4-5 および図 4-6 に示す。図中には、測定結果および文献調査結果を併せて示す。含水率－体積抵抗率間の場合と同様にべき乗関数で回帰した。



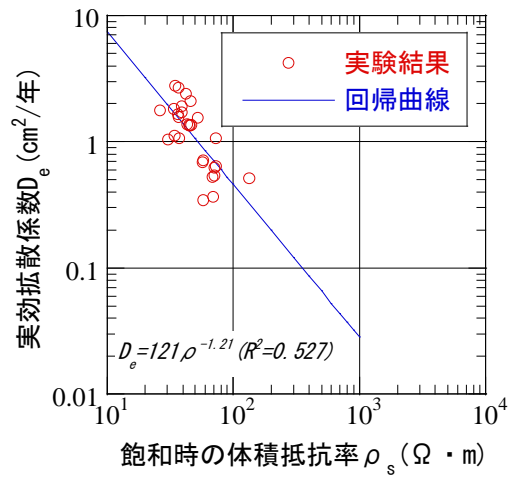
(a) 塩分無—交流の場合



(b) 塩分有—交流の場合

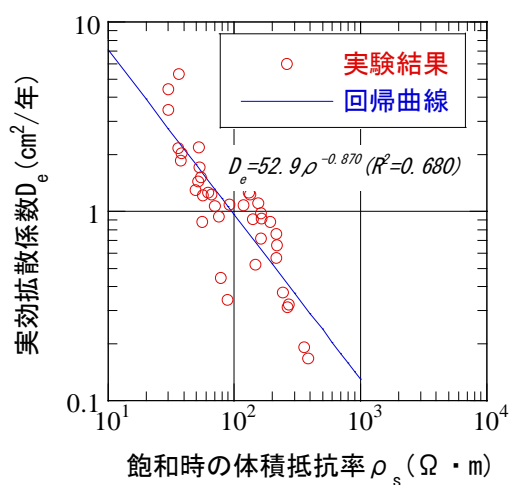


(c) 塩分無—直流の場合

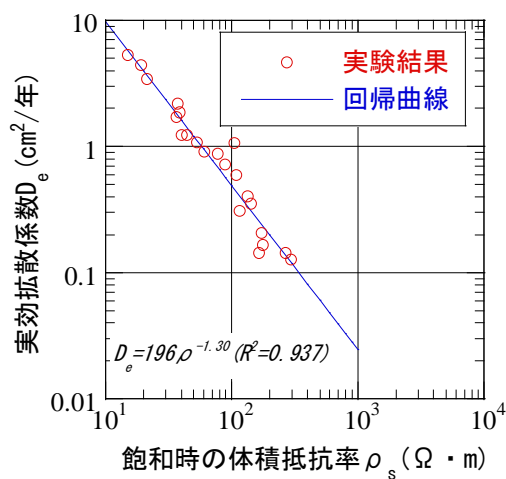


(d) 塩分有—直流の場合

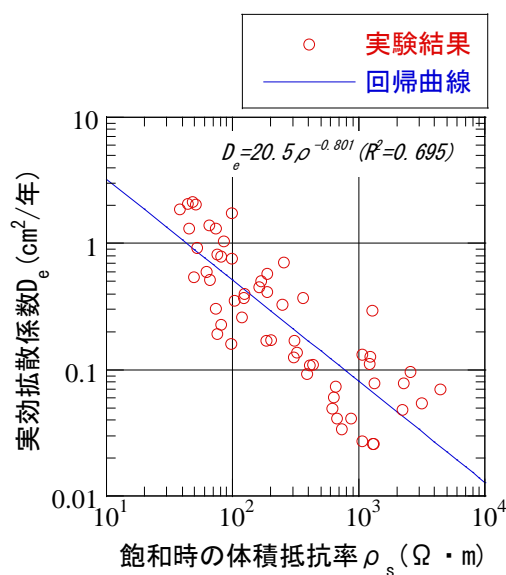
図 4-5 体積抵抗率と塩化物イオン実効拡散係数との関係 (普通セメント系の場合)



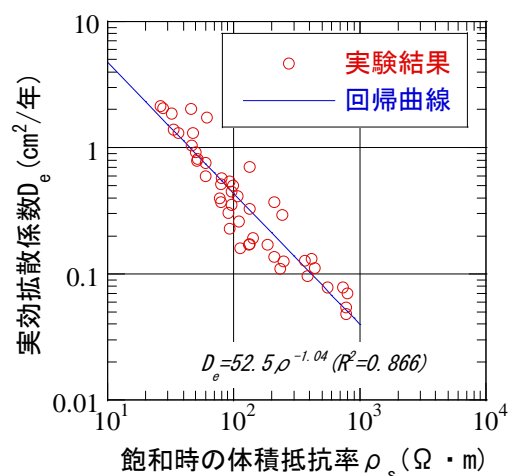
(a) 塩分無—交流の場合



(b) 塩分有—交流の場合



(c) 塩分無—直流の場合



(d) 塩分有—直流の場合

図 4-6 体積抵抗率と塩化物イオン実効拡散係数との関係 (混合セメント系の場合)

③飽和時の含水率と水結合材比の関係

図 4-3 および図 4-4 で示した含水率と体積抵抗率間の関係式には、コンクリートの水結合材比が説明変数として含まれていない。また、図 4-5 および図 4-6 で示した体積抵抗率と塩化物イオン実効拡散係数との関係は、コンクリートの内部の空隙が全て水で満たされた状態 (飽和状態) の場合である。空隙率は、水結合材比等のコンクリートの品質によって増減することから、両者を関連付けるためには、飽和時の含水率と水結合材比等のようなコンクリートの品質を関連付けることが必要となる。そこで、図 4-3 および図 4-4 のデータを再整理し、普通セメント系の場合には水セメント比と飽和時の含水率、混合セメント系の場合には水結合材比と飽和時の含水率の関係をそれぞれ調べ

た. その結果を図 4-7 に示す. 含水率と体積抵抗率および体積抵抗率と塩化物イオン実効拡散係数間の回帰結果と比較すると, 特に混合セメント系の場合, 決定係数(R^2)の値が低い. これは, 飽和時の含水率への影響因子として, 水セメント比または水結合材比以外の因子(骨材の単位量

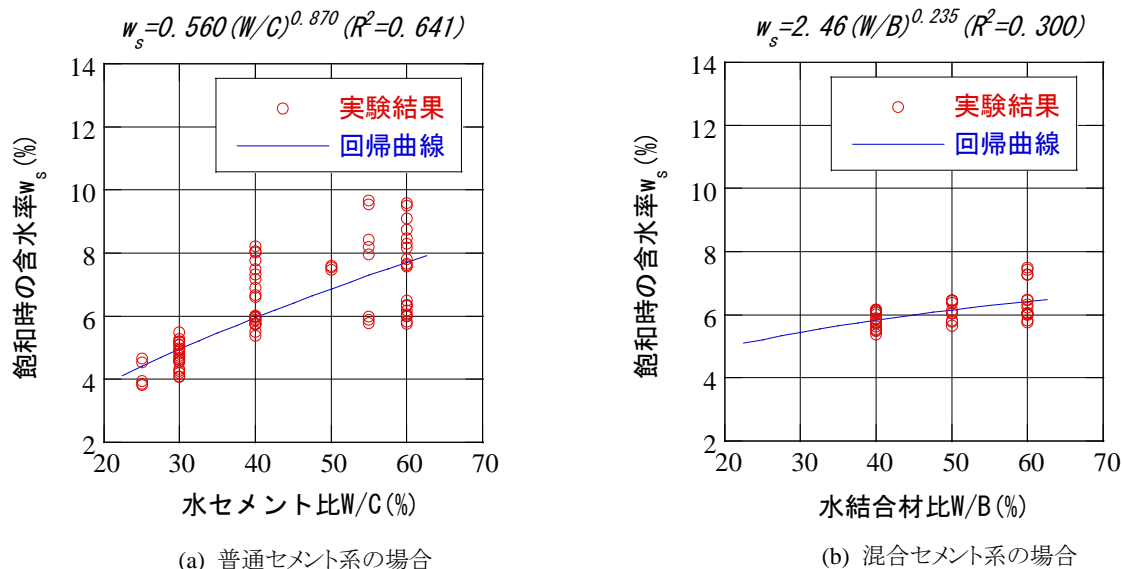


図 4-7 飽和時の含水率と水結合材比または水セメント比との関係

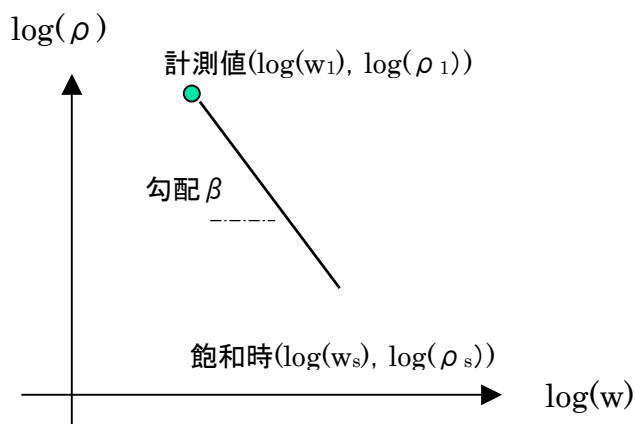


図 4-8 含水率および体積抵抗率の測定結果から飽和時の含水率と体積抵抗率を推定する考え方

等)が影響しているものと思われるが, データ数が少なく, これらの説明変数とした回帰式を作成するまでには至らなかった.

④簡易評価の手順

以上の3種の実験式から, 含水率および体積抵抗率から塩化物イオン実効拡散係数を推定する手順を, 以下に示す(図 4-8).

- (i) RC 構造物のある特定の箇所において, 含水率 w_1 および体積抵抗率 ρ_1 を計測し, その自然対数値を算出する. 温度が 20°C ではない場合には, 例えば参考文献⁽²⁹⁾を参考に, 補正を行う.
- (ii) 含水率 w と体積抵抗率 ρ は, 両対数軸上で線形に分布するものと仮定し, その勾配は, 結合

材の種類および塩分の有無から、図 4-3 または図 4-4 のうち、該当する場合を選び、 β を定める。
 (iii)(i)および(ii)から、飽和時の体積抵抗率 ρ_s を求める式の係数が定まる。図 4-7 から、結合材の種類および配合(水セメント比または水結合材比)から飽和時の含水率 w_s を求めることにより、飽和状態の体積抵抗率を求める。さらに、図 4-5 または図 4-6 を参照し、飽和時の体積抵抗率 ρ_s から、塩化物イオン実効拡散係数を算出する。これらを一括して行う場合には、次のような定式化となる。塩化物イオン実効拡散係数－体積抵抗率間の実験式、体積抵抗率－含水率間、および飽和時の含水率とコンクリートの水結合材比間の実験式は、それぞれ式(4-5)～式(4-7)に表される。

$$D_e = \varepsilon \cdot \rho^\gamma \quad (4-5)$$

$$\rho_1 = \alpha \cdot w_1^\beta \quad (4-6)$$

$$w_s = \xi \cdot \left(\frac{W}{B} \right)^{-\kappa} \quad (4-7)$$

ρ_1 および w_1 は、計測値であるため、既知となる。両者は、両対数軸上で線形に分布するものと仮定しているため、飽和時の含水率の対数値は、次式で定められる。

$$\log \rho_w = \beta \cdot \left(\log \frac{w_s}{w_1} \right) + \log \rho_1 \quad (4-8)$$

以上から、次式が求まる。

$$D_e = \varepsilon \cdot 10^\gamma \left\{ \beta \log \frac{\xi}{w_1} \left(\frac{W}{B} \right)^\kappa + \log \rho_1 \right\} \quad (4-9)$$

さらに、以下の対数-指数公式を適用する。

$$x = a^{\log_a x} \quad (4-10)$$

$$D_e = \varepsilon \cdot \left(\frac{\xi}{w_1} \right)^{\beta\gamma} \cdot \left(\frac{W}{B} \right)^{\kappa\gamma\beta} \cdot \rho_1^\gamma \quad (4-11)$$

ここに、

D_e : コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

ξ, κ : 飽和時の含水率と水結合材比間の関係式に関する回帰係数

α, β : 含水比と体積抵抗率間の関係式に関する回帰係数(実際には α は演算には用いない)

ε, γ : 体積抵抗率とコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数間の関係式に関する回帰係数

W/B : 水結合比(%) (結合材が普通セメント系の場合には水セメント比)

w_1 : 含水率(%) (計測値)

ρ_l : 体積抵抗率($\Omega \cdot m$)(計測値)

(2) 感度解析と評価式の修正

①感度解析の結果

図 4-9 に感度解析結果を示す. 併せて示した既往の研究は, 本研究同様, 体積抵抗率を主な入力値として, 拡散係数を推定した研究例^{(24),(25)}の結果である. ここでは, 横軸を塩化物イオン実効拡散係数で, 縦軸は推定精度(推定値を実測値で除した値)で, それぞれ定義した. すなわち, 推定精度は 1 が正解であり, 1 以上の場合は過大に, 1 未満の場合は過小に実効拡散係数を評価することを意味する. 実験式から推定した実効拡散係数は, 塩分無の場合には実測値を過大に, 塩分有の場合には過小に評価する傾向にあり, 評価式における細孔溶液中の塩化物イオン濃度の考慮方法が拙劣であることを示している. 実効拡散係数の大小との関連は見出されないが, 推定結果に対するばらつきの程度は塩分有の場合の方が小さい. これは, 細孔溶液のイオン組成が, 陰極側セルのそれに漸近し, その液抵抗が概ね一定となるという指摘⁽²⁶⁾との関連が示唆される. 実効拡散係数を過小評価することは, 設計上危険側の評価を与えるため, 特に塩分有の場合には, 評価方法の改善が必要である.

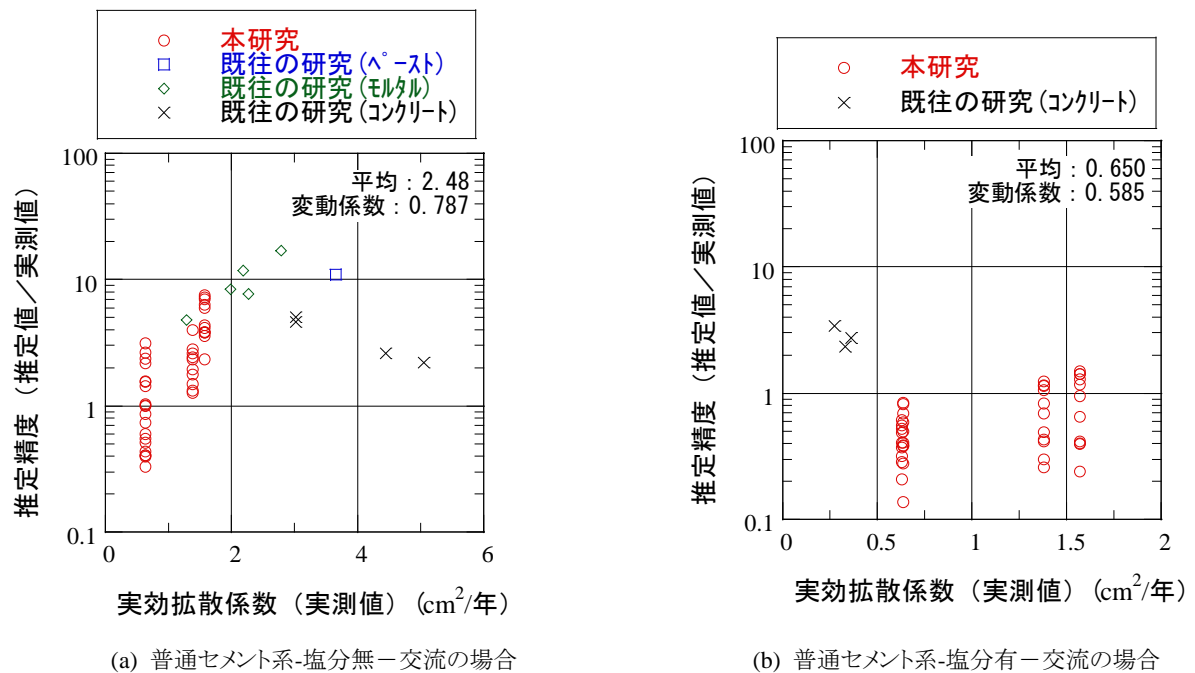
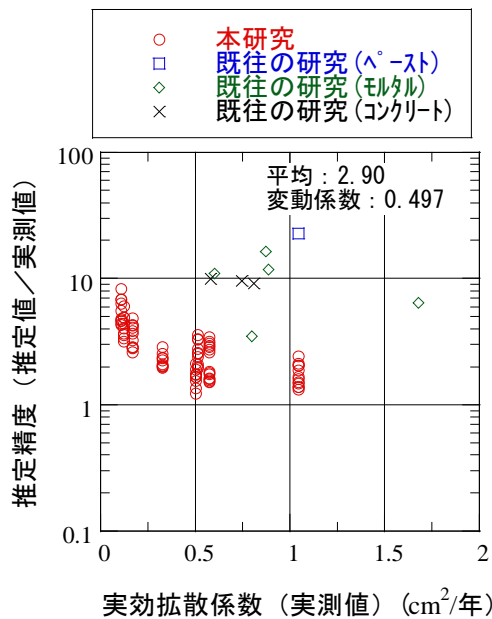
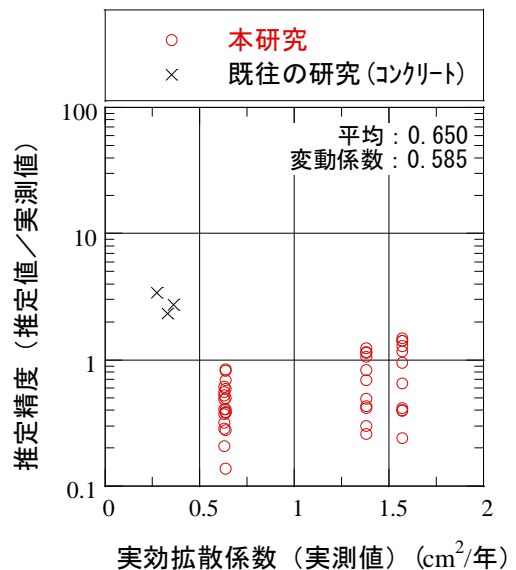


図 4-9 塩化物イオン実効拡散係数の推定精度(その 1)



(c) 混合セメント系-塩分無-交流の場合



(d) 混合セメント系-塩分有-交流の場合

図 4-9 塩化物イオン実効拡散係数の推定精度(その 1)続き

②評価式の修正

(1)の結果から、塩分有の場合では塩化物イオン実効拡散係数を過小評価、塩分無の場合には過大評価することがわかった。この原因の一つは、評価式を作成するために用いるデータ数が限られていることが考えられる。このことから少数のデータから母集団の性質を推定する **Bootstrap 法** を適用し、評価式の改善を行う。

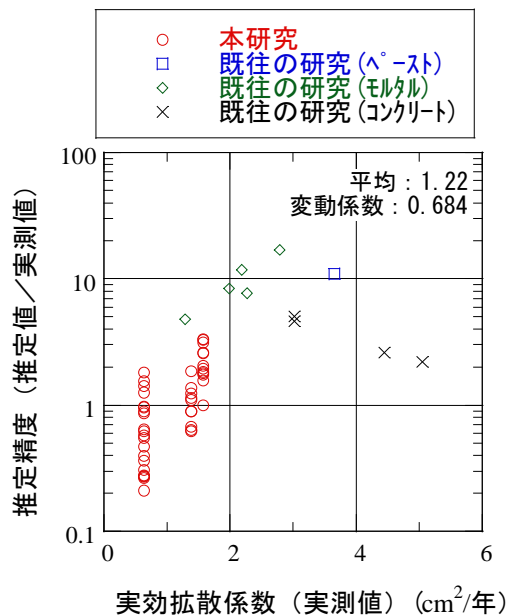
Bootstrap 法の概要

Bootstrap 法 は、Bradley Efron^{(27),(28)}によって提唱されたリサンプリング法に分類される統計解析の手法の一つである⁽²⁹⁾。標本集団からリサンプリングを行い、リサンプリング集団に対して、平均値等の所要の統計量を求めることにより、リサンプリング回数に等しい数量の統計量が得られる。一定回数以上のサンプリングから得られた統計量の分布は、元の標本集団の統計量に漸近する、すなわち、標本集団から母集団の性質を推定しようとするというのが **Bootstrap 法** の骨子である。リサンプリングは、通常 $10^3 \sim 10^4$ 回繰り返せばよいとされており、現代の計算機環境では問題の無い範囲である。さらに、標本集団が少数であっても適用可能であり、多数のデータの収集が困難な事例への適用が有効である。なお、**Bootstrap 法** という名称は、沼に足を踏み入れてしまった **Münchhausen 男爵**⁽³⁰⁾が、自身のブーツの紐(ストラップ)を引っ掛けて、抜け出したという欧州に伝わる寓話⁽³¹⁾に基づいている。

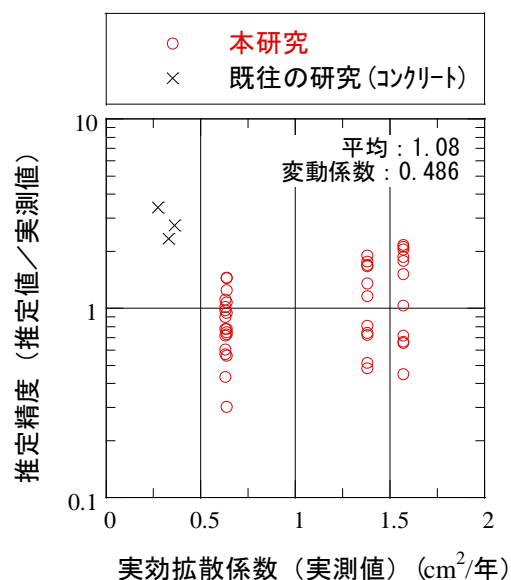
評価式への Bootstrap 法の適用とその結果

交流電流が印加された場合について、図 4-3～図 4-6 および図 4-7 で示した各回帰式の回帰係数に対して **Bootstrap 法** を適用し、各回帰係数のばらつき等を把握した。次に、おのおのの回帰係

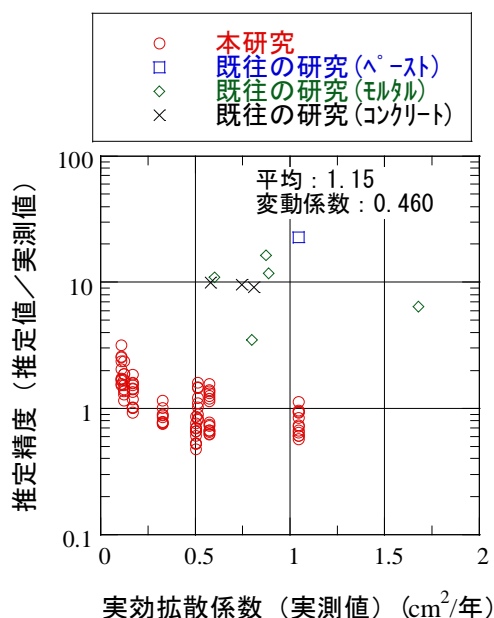
数の平均(μ)に対して、分散(σ)を加えた場合($\mu + 1.0\sigma$)、除いた場合($\mu - 1.0\sigma$)およびそのままの場合(μ)の値を求め、計測値よりもわずかに過大に評価し、変動係数が最も小さい回帰係数の組み合わせへ変更した(図 4-10). 塩分無の場合には、計測値を 10~20%程度過大に評価し、変動係数:50~70%程度、塩分有の場合には、計測値を 10%程度過大に評価し、変動係数:50%程度であり、解析精度の改善が図られる結果となった.



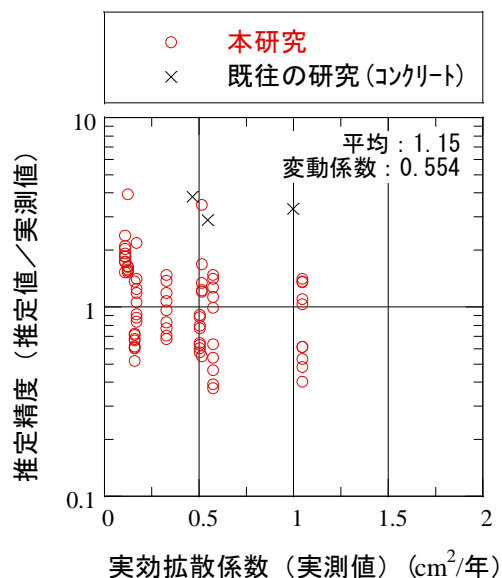
(a) 普通セメント系-塩分無-交流の場合



(b) 普通セメント系-塩分有-交流の場合



(c) 混合セメント系-塩分無-交流の場合



(d) 混合セメント系-塩分有-交流の場合

図 4-10 塩化物イオン実効拡散係数の推定精度(その 2)

(3) まとめ

塩化物イオン実効拡散係数－体積抵抗率間の実験式，体積抵抗率－含水率間の実験式，および飽和時の含水率とコンクリートの水結合材比間の実験式から作成された，コンクリートの含水率および体積抵抗率を入力値とした，コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数の推定式を以下に改めて示す．

$$D_e = \varepsilon \cdot \left(\frac{\zeta}{w_1} \right)^{\beta} \cdot \left(\frac{W}{B} \right)^{\kappa\beta} \cdot \rho_1^{\gamma} \quad (4-11) < \text{再掲} >$$

ここに，

D_e : コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

ζ, κ : 飽和時の含水率と水結合材比間の関係式に関する回帰係数

α, β : 含水比と体積抵抗率間の関係式に関する回帰係数 (α は実際には演算には用いない)

ε, γ : 体積抵抗率とコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数間の関係式に関する回帰係数

W/B : 水結合比(%) (結合材が普通セメント系の場合には水セメント比)

W_1 : 含水率(%) (計測値)

ρ_1 : 体積抵抗率($\Omega \cdot \text{m}$) (計測値)

5 種の回帰係数を，表 4-5 にまとめた．

表 4-5 回帰係数の一覧

結合材の種類	塩分の有無	回帰係数				
		ζ	κ	β	ε	γ
普通セメント系	無	0.556	0.585	-2.84	1274	-1.56
	有	0.689	0.585	-2.48	389	-1.35
混合系	無	1.98	0.288	-3.54	33.8	-0.965
	有	2.45	0.288	-3.41	196	-1.37

以上の結果から，本研究で提案する塩化物イオン実効拡散係数の推定方法は，塩分無しの場合でも，その変動係数は，50～70%の範囲にある．また，印加電流が直流の場合でも，含水率および実効拡散係数と体積抵抗率の関係は同様であった．体積抵抗率の計測方法は多種多様であり，四電極法以外にも多くの手法が既に提案されており，また持ち運び可能な小型の計測装置も開発・販売されており，普及しつつあるといつてよい⁽³²⁾．図 4-3～図 4-6 に示す結果は，四電極法で計測された場合に限らず，多様な方法で計測された体積抵抗率は，含水率および実効拡散係数と

の関係がほぼ同一であることから、同様な手順で、実効拡散係数を推定できることを示しているといえよう。

4.4 本章のまとめ

コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数をより合理的に評価することを目的に、その材齢依存性に関する実証実験を実施した。ここで得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) 結合材が普通ポルトランドセメント系の場合、配合や養生条件にかかわらず、加齢に伴う経時変化はみられず、基準材齢 28 日時の値が、ほぼ維持される結果となった。このことから、現行のコンクリート標準示方書における考え方は妥当であるといえる。
- (2) 結合材が混合セメント系の場合、配合や養生条件にかかわらず、加齢に伴う低減傾向が明瞭に認められ、材齢 182 日から 1 年時点では、基準材齢 91 日時の 1/3 程度となった。また、この経時変化は、べき乗関数で良好に評価でき、fib における評価式よりも相対的に精度よく予測可能である見通しを得た。また、現行のコンクリート標準示方書における考え方は、塩化物イオン拡散係数をやや過大に評価する傾向にあり、経時変化を考慮することにより、より合理的な設計・照査に繋がることが確認された。

$$D_0 = 0.420 t^{-0.609}$$

D_0 : 基準化実効拡散係数(材齢 t における実効拡散係数を、材齢 91 日時の実効拡散係数で除した値)

t : 養生材齢

- (3) コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数を簡易に評価することを目的に、質量基準質量含水率と体積抵抗率から推定する方法を検討した。その結果、Bootstrap 法を援用することにより、細孔内溶液中に塩化物イオンが含まれていない場合、変動係数が 50～70% 程度、塩化物イオンが含まれている場合、変動係数が 50% 程度の精度で概ね推定できることを確認された。

$$D_e = \varepsilon \cdot \left(\frac{\zeta}{w_l} \right)^{\gamma\beta} \cdot \left(\frac{W}{B} \right)^{\kappa\gamma\beta} \cdot \rho_l^\gamma$$

ここに、

D_e : コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

ζ , κ : 飽和時の含水率と水結合材比間の関係式に関する回帰係数

α , β : 含水比と体積抵抗率間の関係式に関する回帰係数(α は実際には演算には用いない)

ε , γ : 体積抵抗率とコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数間の関係式に関する回帰係数

W/B : 水結合比(%) (結合材が普通セメント系の場合には水セメント比)

W_l : 含水率(%) (計測値)

ρ_1 :体積抵抗率($\Omega \cdot m$)(計測値)

- (4) 塩化物イオン実効拡散係数を推定するために計測される体積抵抗率は、印加電流が交流および直流のいずれでも同様であった。このことから、四電極法に限らず、他の計測方法で取得された体積抵抗率も参照可能であると考えられる。
- (5) 提案する簡易推定方法では、実構造物での計測が可能なコンクリートの含水率および体積抵抗率から塩化物イオン実効拡散係数の推定が可能であり、持ち運び可能な小型の計測装置も開発されていることから、非破壊検査方法の基本的な要件を満たしていると判断される。今後の課題としては、当該手法の推定精度の改善や適用範囲の拡大、さらには実構造物における検証等を行い、非破壊検査手法として確立してゆくことと考えられる。
- (6) 本章の検討結果から、混合セメントコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数には、明確な材齢依存性が確認された。このことから、次章では、水和の継続的な進行に基づいた、低拡散性を志向した結合材の開発について検討する。

参考文献

- (1) 土木学会：2010年制定 コンクリート標準示方書[規準編]，丸善，2010。
- (2) 土木学会：コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(338委員会)報告書，コンクリート技術シリーズ，No.86，2009。
- (3) 前田 聡，武若耕司，山口明伸：塩害データベースを用いたコンクリート中への塩化物イオン拡散の定量評価，土木学会論文集，No.760/V-63，pp.109-120，2004。
- (4) 松井 淳，松村卓郎，高畠正治，五月女 敦：フライアッシュセメントの塩化物イオン拡散係数の材齢依存性，第 62 回セメント技術大会講演概要集，pp.238-239，2008。
- (5) 山路 徹，審良善和，大里睦男，森 晴夫：異なる試験方法により求めた銅スラグ細骨材コンクリートの塩化物イオン拡散係数の比較，コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(338委員会)報告書，コンクリート技術シリーズ，No.86，pp.433-440，2009。
- (6) K. O. Ampadu, K. Torii and M. Kawamura：Beneficial Effect of Fly Ash on Chloride Diffusivity of Hardened Cement Past, Cement and Concrete Research, Vol.29, pp.585-590, 1999。
- (7) 井上大輔，杉山隆文，島袋浩明，野尻拓男：海岸構造物用フライアッシュコンクリートの塩分浸透性，土木学会第 56 回年次学術講演会講演概要集，V 部門，pp.562-563，2003。
- (8) 高見 満，杉山隆文，Sorn Vira，山田義智：フライアッシュを細骨材の一部に代替使用したコンクリートの塩分浸透性評価，土木学会第 57 回年次学術講演会講演概要集，V 部門，pp.1059-1060，2004。
- (9) 名和豊春，吉田 行，田口史雄，渡辺 宏：セメント硬化体の塩化物イオン透過性に及ぼすセメント種類の影響，土木学会第 58 回年次学術講演会講演概要集，V 部門，pp.93-94，2005。

- (10)金 東爽, 林 采龍, 梁 承奎, 柳 在相, 李 宗烈, 山田一夫:電気促進試験による塩化物イオンの拡散係数に及ぼすコンクリートの養生材齢の影響, 太平洋セメント研究報告, 第 147 号, pp.12-19,2004.
- (11)小川由布子, 宇治公隆, 上野 隆:電気泳動による実効拡散係数を用いたフライアッシュモルタル組織の緻密化の評価, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.157-162, 2008.
- (12)fibTask Group 5.6 : Model Code for Service Life Design, fib Bulletin No.34, 2006.
- (13)杉山隆文, 長岡 寛, 橋本親典, 辻 幸和:コンクリートの塩化物イオン拡散係数の経年変化を考慮したシミュレーション解析の一例, セメントコンクリートの反応モデル解析に関するシンポジウム論文集, pp.53-58, 1996.
- (14)建設省 土木研究所 材料施工部 コンクリート研究室:コンクリートの電気抵抗による耐久性評価の基礎的研究, 土木研究所資料第 3716 号, 2000.
- (15)北峯博司, 関 博, 金子雄一:コンクリートの含水比と比抵抗に関する実験的研究, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.46, V-89, pp.194-195, 1991.
- (16)梶良 延, 金子雄一, 関 博:モルタル, コンクリートの等価回路に関する一考察, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.49, V-89, pp.16-17, 1995.
- (17)加邊圭太郎, 杉山隆文, 半井健一郎, 辻 幸和:比抵抗を用いた各種コンクリートの塩分浸透評価, 材料, 日本材料学会, 第 57 巻, No.10, pp.1005-1010, 2008.
- (18)毛塚貴洋, 高橋佑弥, 岸 利治, 魚本健人:表層透気係数と電気泳動試験結果の相関に関する一考察, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.65, V-298, 2010.
- (19)吉田 行, 田口史雄, 渡辺 宏:高炉スラグ微粉末を用いた改質ビーライト系セメントコンクリートの塩分浸透性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, pp.639-644, 2002.
- (20)T. Sugiyama, T. Tsuji, T. W. Bremner : Relationship between Coulomb and Migration Coefficient of Chloride Ions for Concrete in a Steady-State Chloride Migration Test, Magazine of Concrete Research, Vol.53, No.1, pp.13-24, 2001.
- (21)杉山隆文, 辻 幸和:電気泳動試験による高強度フライアッシュ人工骨材(HFA 骨材)コンクリートの塩分浸透性, 材料, Vol.52, No.2, pp.198-203, 2003.
- (22)中川元宏:中性化による鉄筋腐食状態の自然電位法による推定に関する研究, 京都大学学位請求論文, 2005.
- (23)Archie, G. E. : The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics, Transaction A.I.M.E. Vol.146, pp.56-67, 1942.
- (24)皆川 浩, 久田 真, 榎原彩野, 齋藤佑貴, 市川聖芳, 井上浩男:コンクリートの電気抵抗率と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との関係に関する基礎的研究, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, pp.119-131, 2010.
- (25)齋藤佑貴, 上村翔太, 皆川 浩, 久田 真:海洋干満帯に暴露したコンクリート大型試験体の電気抵抗率と塩化物イオン拡散係数の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.785-790, 2011.

- (26)久田 真:通電によるコンクリート中のイオンの移動に関する研究, 東京工業大学学位請求論文, 1997.
- (27)<http://statweb.stanford.edu/~ckirby/brad/>(2014 年 7 月 25 日参照)
- (28)http://en.wikipedia.org/wiki/Bradley_Efron(2014 年 7 月 25 日参照)
- (29)Hall, P. : The Bootstrap and Edgeworth Expansion, Springer-Verlag, 1992.
- (30)<http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%9F%E3%83%A5%E3%83%B3%E3%83%92%E3%83%8F%E3%82%A6%E3%82%BC%E3%83%B3%E7%94%B7%E7%88%B5>(2014 年 7 月 25 日参照)
- (31)ビュルガー編, 新井皓士訳:ほらふき男爵の冒険, 岩波文庫, 赤 442-1, 1983.
- (32)土木学会:構造物表層のコンクリート品質と耐久性能検証システム研究小委員会(JSCE335 委員会)第二期 成果報告書およびシンポジウム講演概要集, コンクリート技術シリーズ No.97, 2012.

第5章 低拡散性を志向したセメント系材料の提案

5.1 はじめに

4 章では、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数に関する材齢依存性について検討し、結合材として、混合セメントが用いられた場合、明確な材齢依存性が見出されることが確認された。本章では、2 章において、長期間健全に機能してきたコンクリート構造物に関する調査結果を踏まえ、長期耐久性が見込まれる低拡散性を志向したセメント系材料の開発に取り組む。5.2 では、ポゾランの混合率をパラメータとして試作セメントを用いたモルタルを作製し、材齢10年までの物理・化学特性を評価する。5.3 では、5.2 の結果を踏まえ、ポゾランの混合率が50%の場合のベースセメントおよびポゾランの粉末度をパラメータとした試作セメントを作製し、材齢10年までの物理・化学特性を評価した。5.4 では、本章を総括する。

5.2 試作セメントの作成の方針

既往の研究成果から、水和反応が数年以上に亘り進行するよう制御されたセメントを開発するための一つの試みとして、以下のような混合セメントを試作することとした。

(1) 水和反応の緩やかなセメント

水和反応が急速に進行すると、早期強度には優れるものの、生成した水和組織は必ずしも緻密でなく、細孔径の値も相対的に大きくなり、長期耐久性の面から見て不利である。したがって、水和反応が緩やかなセメントを選定することとした。具体的な方策としては、以下の二つが挙げられる。

①粉末度の小さいセメントの使用

粉末度の小さいセメントを用いることにより、水和反応面積を減少させ、水和の進行を緩やかに制御することが期待される。

②セメントの鉱物組成の調整

材齢28日以降のセメントの水和を担うとされるビーライト(C_2S)を多量に含む低熱セメントを用いる。低熱セメントは、本来マスコンクリート等において打設後の水和発熱量を低減することを目的に開発されたものであるが、セメント硬化体の長期耐久性の観点からみた場合、以下のような利点を有する。

- ・ セメントの早期材齢(材齢28日まで)での強度発現を担っているエーライトの含有率が低く、材齢28日以降の強度発現を担っているビーライトの含有率が高いため、セメントの水和が急激に進行せず、緩速かつ継続的に進行し、緻密な水和組織が生成されることが期待できる。
- ・ C_3A の含有率が低いいため、水和熱が低い。よって、これによるひび割れ発生の可能性が小さく、初期欠陥を生じる可能性が小さい。これは長期耐久性からみても、有利である。

(2) ポゾランによる置換

以下に示すポゾランによる置換の有利な点を利用する。

①内割で使用した場合、相対的に単位セメント量が減少するため、水和熱の低減に繋がる。その結果、ひび割れ発生の可能性が小さくなり、初期欠陥を生じる可能性を少なくすることができる。

②ポゾラン反応により、長期材齢での水和進行の継続が期待される。

また、この種のセメントをコンクリート製地中埋設構造物に用いた場合には、以下の点についても有利である。

- ・空気が供給されない環境下でも、セメントの水和およびポゾラン反応は進行する。
- ・一般に地温は気温よりも高いため、ポゾラン反応は気中より促進される。
- ・ポゾラン反応により Ca(OH)_2 が消費されることから、遷移帯の過大な成長を抑える効果が見込め、水和組織のより一層の緻密化が期待できる。

以上のことから、ポゾランを適切に使用することにより、セメントクリンカーおよびポゾランの水和の進行を制御できるものと考え、両者による混合セメントを試作することとした。ポゾランとしては、フライアッシュおよび石炭ガス化溶融スラグを用いた。これは、双方とも電力が副産する代表的なポゾランであり、大量に入手が可能であること、有効利用が図れること、フレッシュ時においても、材料分離抵抗性等に優れ、均質なコンクリートの打設を行うことができること等が理由である。

5.3 ポゾランの混合率をパラメータとした試作セメントの物理・化学特性

5.3.1 試作セメントの概要

5.2での方針に沿い、ベースセメントとして低熱セメントを、混合材としてフライアッシュまたは石炭ガス化溶融スラグを用いた混合セメントを試作し、これを用いて作製したモルタルの物理・化学特性を評価する。各種基準類でのフライアッシュの内割混合率は、5.3では、混合率を変動因子とし、30%、50%、70%の3水準とした。

以上の観点から、表5-1に示す試験水準のセメントを試作した。使用した低熱セメントの物理的性質および化学組成・鉱物組成をそれぞれ表5-2、表5-3に、ポゾランとして使用したフライアッシュおよび石炭ガス化スラグの化学組成、活性度指数およびガラス化率をそれぞれ表5-4に示す。ガラス化率については、参考文献⁽¹⁾に基づく非晶質相量を示した。また活性度指数は、フライアッシュおよび石炭ガス化溶融スラグについては、 $\text{W/C}=65\%$ の場合の圧縮強度比として示した。

表 5-1 試作セメントその1

指標	セメントおよび混合材の種類		混合割合 (%)	
	セメント	混合材	セメント	混合材
OPC	OPC	-	100	0
BL00	BL	-	100	0
BLC30	BL	CGS	70	30
BLC50	BL	CGS	50	50
BLC70	BL	CGS	30	70
BLF30	BL	FA	70	30
BLF50	BL	FA	50	50
BLF70	BL	FA	30	70

OPC: 普通ポルトランドセメント

BL: 低熱ポルトランドセメント

FA: フライアッシュ

CGS: 石炭ガス化溶融スラグ

表 5-2 低熱セメントの物理特性

物理量			値
比重			3.23
粉末度(cm^2/g)			3350
凝結	始発(h-min)		4-00
	終結(h-min)		6-20
圧縮強さ(N/mm^2)		3 日	5.6
		7 日	8.7
		28 日	28.2
		91 日	49.8
水和熱(J/g)		7 日	194
		28 日	258
		91 日	307

表 5-3 低熱セメントの化学組成および鉱物組成

化学組成(%)									鉱物組成(%)			
ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
0.60	26.2	3.00	3.40	62.6	0.80	2.30	0.19	0.50	24	57	2	10

表 5-4 混合材の化学組成, ガラス化率および活性度指数

(a)化学組成

混合材の種類	化学組成(%)										
	E. W.	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
フライアッシュ	0.10	1.00	50.4	27.4	5.90	8.10	2.40	0.31	2.20	1.16	
石炭ガス化溶融スラグ	0.00	0.60	69.0	13.8	2.94	10.5	0.40	0.01	0.18	0.58	

(b)ガラス化率, 粉末度および活性度指数

混合材の種類	ガラス化率 (%)	粉末度 (cm^2/g)	活性度指数(%)	
			28 日	91 日
フライアッシュ	52	3010	66	78
石炭ガス化溶融スラグ	92	3520	33	46

5.3.2 試作セメントを用いて作製したモルタルの配合条件

(1)物理特性試験用の試験体の作成

表5-1に示す水準のセメントを用い、表5-5の配合により、旧JIS A1132に基づきモルタルシリンダー試験体を作製し、所定材齢まで標準養生を行った。細骨材にはJIS R5201 -1992の標準砂(豊浦標準砂)を使用した。なお、混和剤は使用していない。

(2)化学特性試験用の試験体の作成

表5-1に示す水準のセメントを用いて、W/C=40%でペーストを混練し、ガラス瓶中で20℃封緘養生を行った。

5.3.3 物理・化学特性試験

(1) 物理特性試験

JIS A1108に基づいて、一軸圧縮強度を測定した。

(2) 化学特性試験

ペースト硬化体をD-乾燥し、以下に示す試験を実施した。

①強熱減量試験

D-乾燥後の試料の強熱減量を測定し、絶乾ベースの結合水量を算出した。

②化学分析（酸による溶解試験）

D-乾燥後の試料の酸不溶解残分量を測定した。ポゾランの酸溶解量が小さいことから、酸溶解残分量を未水和ポゾラン量と仮定し、ポゾランの水和率を計算した。

③示差熱・熱重量分析（TG-DTA）

D-乾燥後の試料の示差熱・熱重量分析(TG-DTA)を行い、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を定量した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量は、[(水和により生成した全 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量) - (ポゾランによる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量)]と考えられることから、これにより、ベースのセメントの水和反応とポゾラン反応とのバランスが分かるため、最適なポゾランの混合率を把握することができると考えた。

④粉末X線回折

粉末X線回折内部標準法により、D-乾燥後の試料中の未水和ビーライト量を定量した。今回実験に使用した低熱セメントはビーライトの含有率が高く、また長期材齢であるため、ビーライト以外のクリンカー鉱物は水和していると仮定して、セメントの水和率を推定した。

⑤硬化体の pH

ペースト試験体を全量粉砕した後、水と共に遠沈管内で、1 ヶ月程度静置した。その後、遠心分離機で上澄み液を抽出し、pH メーター等で pH を計測した。

表 5-5 モルタル試験体の配合

W/(C+P) (%)	単位量(g/バッチ)		
	W (g)	C+P (g)	s (g)
55	286	520	1040

5.3.4 実験結果の検討

(1)水和反応特性と強度発現性状

材齢10年までの圧縮強度の変化とポゾランの混合率との関係を図5-1に示す。試作したセメントモルタルの一軸圧縮強度は、概ね単調に増加しているものの、ポゾランの混合率の変化に伴ってその増進割合は大きく異なっている。

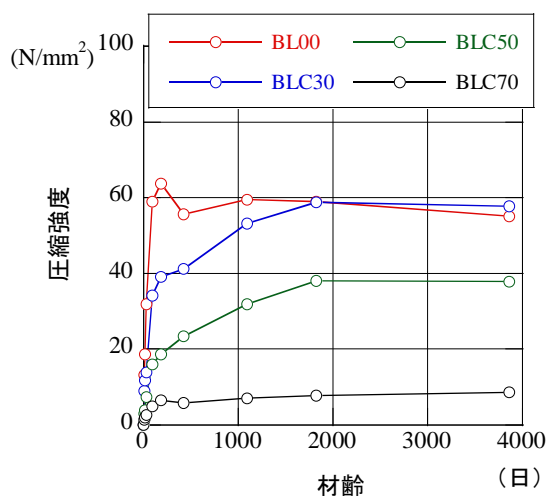
これらの特徴を化学特性試験の結果に基づく水和進行特性と比較しながら考察することとする。 C_2S の水和率および、ポゾランの水和率の推移を、それぞれ図5-2および図5-3に示す。普通ポルトランドセメント（OPC）では、材齢28日までに水和が急激に進行し、以後は緩やかに進行している。低熱ポルトランドセメント単体（BL）では、材齢28日までの水和の進行はOPCに比べて緩やかなものの、材齢28日～半年の時期に大きく水和が進行している。これは、セメント中のビーライトの水和がこの期間に活発に進行したものである。低熱ポルトランドセメントにポゾランを30%、50%、70%混合した場合には、材齢28日時点でのセメントの水和率はいずれも低く、混合率が変化しても水和率は大きく異なっていない。しかし、材齢28日以降については、ポゾランを混合することにより明確に差が生じ、混合率が大きくなるにしたがって、セメントの水和の進行が抑制されていることがうかがえる。ポゾランの水和についても、材齢28日まではセメント同様に水和率が低く、混合率が変化してもその水和率は大きく異なっていない。しかし、材齢28日以降は着実に水和が進行すること、混合率が高いほど水和反応が緩やかになることが明らかとなった。

$Ca(OH)_2$ の生成量の推移を図5-4に示す。 $Ca(OH)_2$ の存在によりポゾランの水和が進行するが、一方遷移帯の過大な成長が懸念されるため、セメントの水和に伴う $Ca(OH)_2$ の生成とポゾランの水和による $Ca(OH)_2$ の消費がバランス良く進行することが望ましい。このような観点から、 $Ca(OH)_2$ の生成量が少なく、ポゾランの水和率がセメントの水和率と同程度であるポゾランの混合率として、50%程度が好ましいと考えられる。図5-6に、材齢10年時点でのペースト硬化体自身pHの値を示す。OPCはやや低い値を示すが、ポゾランの混合率が70%の場合を除き、OPCと同等以上の値を示している。本研究では、硬化体中の鋼材の腐食特性に関する実験を実施していないことから、明確な論評はできないが、鋼材腐食に対する硬化体の抵抗性は、OPCと同等であると考えられる。

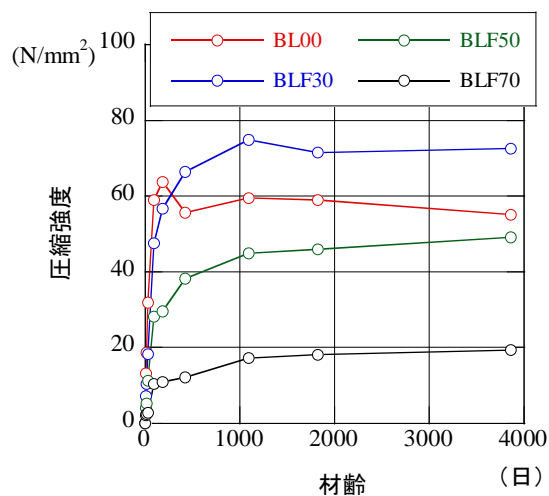
以上のことから、ポゾランの混合率が増加するにしたがって、セメント、ポゾラン双方の水和が抑制され、結果として強度発現の差異に繋がることが明らかとなった。特にポゾランの混合率が50%の場合には、材齢14ヶ月まで緩やかに水和が進行し、かつ未水和分を50%程度残していること、ポゾランの水和に必要な $Ca(OH)_2$ 量も適度に存在して水和が見込まれることから、今後も水和が継続して進行し、緻密な水和組織が生成されることが期待できると推測される。

なお、物理特性として、一軸圧縮強度の他に、割裂試験による引張強度、静弾性係数、動弾性係数およびポアソン比についても測定しており、同様な傾向であったことを確認している。また、W/B=65%、75%の配合についても同様な物理特性試験を実施し、W/B=55%

の場合と同様な結果であることを確認している。これより、本項で述べた事項は、この種の混合セメントに一般的に見られる性状であると判断される。



(a)石炭ガス化溶融スラグの場合



(b)フライアッシュの場合

図 5-1 圧縮強度の経時変化

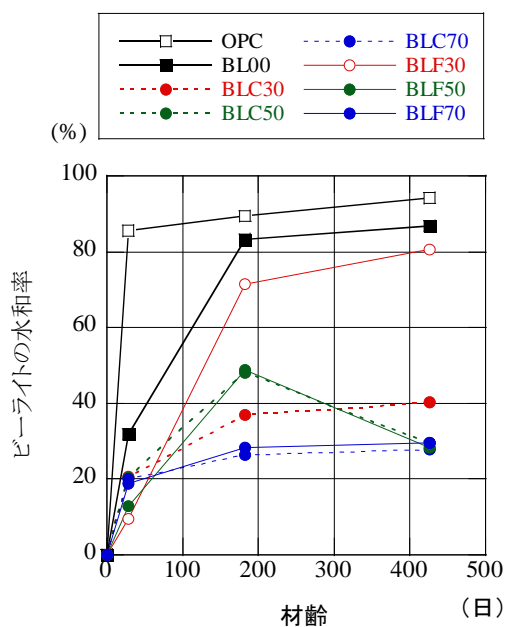


図 5-2 C₂S の水和率の経時変化

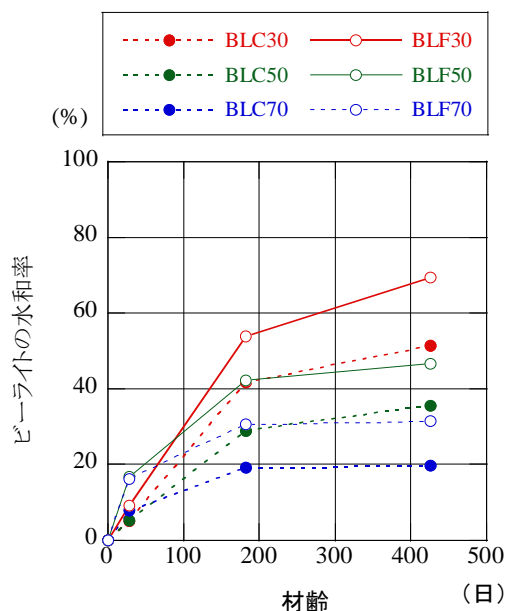


図 5-3 ポゾランの水和率の経時変化

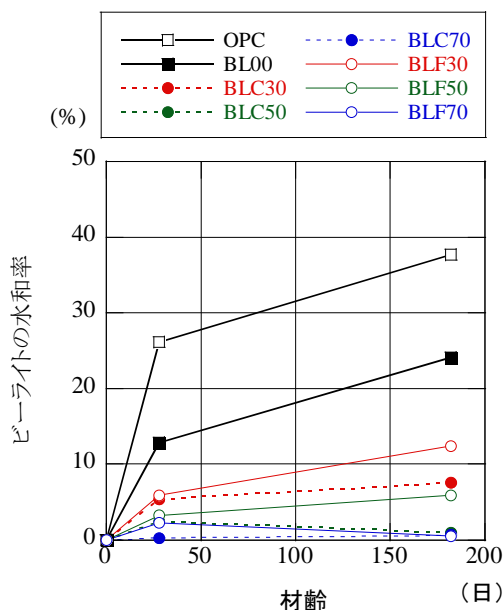


図 5-4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量の経時変化

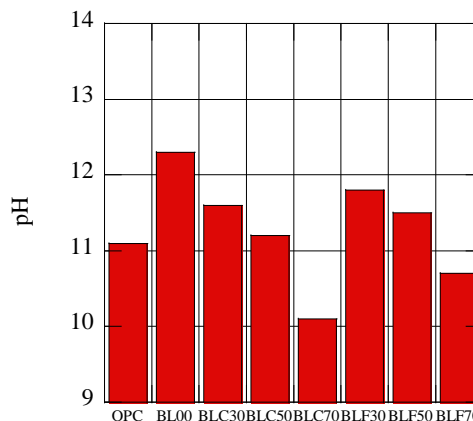


図 5-5 材齢 10 年時点での pH

(2) 水和進行特性に関する簡易な指標に関する検討

(1) で調べた水和進行特性を、簡易に評価する指標について検討する。

① 総水和率

試作した混合セメント全体の水和進行の推移を把握するための簡単な指標として、次式にて定義する総水和率を考えることとした。

$$R_T = R_c (100 - m_p) / 100 + R_p m_p / 100 \quad (5-1)$$

ここに、 R_T ：総水和率(%), R_c ：セメントの水和率(%), R_p ：ポゾランの水和率(%), m_p ：ポゾランの置換率(%)

ポゾランの水和は、セメントの水和に伴って生成される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応するものであるから、セメント水和とポゾランの水和は、厳密には上式のような独立なものではないため、混合率や材齢等に関して適用範囲が存在する。しかし、ここでは簡便な指標という意味で検討することとする。総水和率と圧縮強度との相関およびこれを直線で回帰した結果を図 5-6 に示す。これから、総水和率と圧縮強度間には、密接な関係があることが確認され、今後、サンプル数を蓄積することにより、有効な指標になりうるものと考えられる。

② 結合水量

総水和率は、粉末 X 線回折および化学分析(酸による溶解試験)から得られるため、比較的煩雑な分析試験を行う必要がある。これに対して、比較的簡便に測定ができる強熱減量から求まる結合

水量により、簡便にセメントの水和の推移を把握する方法について検討した。各種結合材によって生成される水和組織の形態が異なるため、ここではおおまかな比較を行った。結合水量と圧縮強度との関係を図 5-7 に示す。これから、結合水量にも、総水和率同様、圧縮強度と密接な関係があることが分かった。

以上の結果から、ベースセメントとして低熱セメントを用い、ポゾランの置換率の高い結合材を使用したモルタルについて、ビーライトおよびポゾランの水和率から算出される総水和率、結合水量および圧縮強度間には、強い相関を有することが確認された。

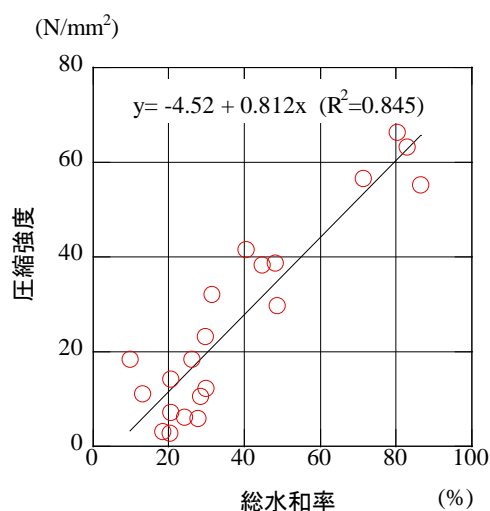


図 5-6 総水和率と圧縮強度の関係

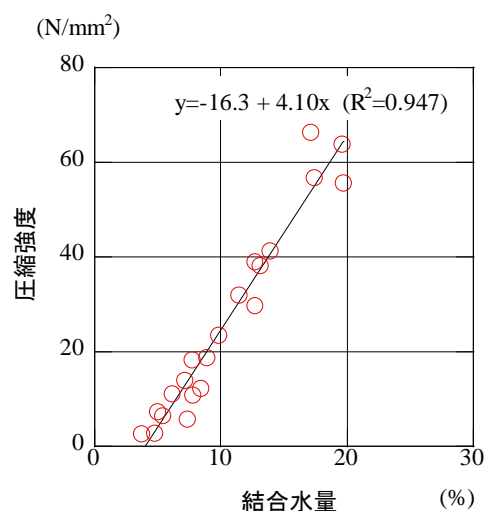


図 5-7 結合水量と圧縮強度の関係

5.4 ポゾランの粉末度をパラメータとした試作セメントの物理・化学特性

5.4.1 はじめに

5.3 の結果から、水和の進行が長期に亘って継続することが見込まれるセメントを開発するためには、ビーライトおよびポゾランの未水和率および圧縮強度の発現特性からみて、ポゾランの混合率として 50%程度が望ましいと考えられる。しかし、圧縮強度の経時変化から見ると、比較的早期に強度が発現している傾向が認められる。水和反応の緩慢かつ継続的な進行によって、長期耐久性を達成しようとする本研究の試みの趣旨からは、材齢初期からの水和反応の一層の制御が必要と考えられる。したがって、本項では、ポゾランの混合率 50%一定とし、低熱ポルトランドセメントおよびポゾランの粉末度を変化させて同様な検討を行うこととした。

5.4.2 試作セメントの概要

粉末度の異なるフライアッシュの化学組成、ガラス化率および活性度指数を、表 5-6 に示す。石炭ガス化溶融スラグは、5.2 で使用したものと同一のものを粉砕し、粉末度を 1840cm²/g、2820cm²/g および 4090cm²/g の 3 水準に調整した(それぞれ、CGS-1, CGS-2, CGS-3 という)。低熱セメントも、5.2 で使用したものを調整し、粉末度を 1260cm²/g、1950cm²/g および

2880cm²/g の3水準とした(それぞれ BL001, BL002, BL003 という). これらの材料から作成した結合材の一覧を表 5-7 に示す.

表 5-6 混合材の化学組成, ガラス化率および活性度指数

混合材 の種類	(a)化学組成									
	化学組成(%)									
	E. W.	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
FA-1	0.19	5.79	54.3	25.0	4.98	2.68	0.68	0.08	1.19	0.63
FA-2	0.19	3.60	54.2	28.3	4.25	2.21	0.69	0.22	1.15	0.65
FA-3	0.34	3.28	53.5	29.8	3.82	2.15	0.68	0.26	1.17	0.67

(b)ガラス化率, 粉末度および活性度指数

混合材 の種類	ガラス化率 (%)	粉末度 (cm ² /g)	活性度指数(%)	
			28 日	91 日
FA-1	55	1750	75	86
FA-2	60	3050	84	98
FA-3	60	3880	90	111

表 5-7 試作セメントその 2

(a)低熱セメント単体およびスラグ混合系					(b)フライアッシュ混合系				
指標	セメントおよび混 合材の種類		比表面積 (cm ² /g)		指標	セメントおよび 混合材の種類		比表面積 (cm ² /g)	
	セメント	混合材	セメント	混合材		セメント	混合材	セメント	混合材
BL001	BL		1260		BLF512	BL	FA-2	1260	3050
BL002	BL		1950		BLF521	BL	FA-1	1950	1750
BL003	BL		2880		BLF522	BL	FA-2	1950	3050
BLC512	BL	CGS-2	1260	2820	BLF523	BL	FA-3	1950	3880
BLC521	BL	CGS-1	1950	1840	BLF532	BL	FA-2	2880	3050
BLC522	BL	CGS-2	1950	2820					
BLC523	BL	CGS-3	1950	4090					
BLC532	BL	CGS-2	2880	2820					

BL: 低熱ポルトランドセメント

FA-1, FA-2, FA-3: フライアッシュ

CGS-1, CGS-2, CGS-3: 石炭ガス化溶融スラグ

5.4.3 物理・化学特性試験

(1)物理特性試験

①一軸圧縮強度

JIS A1108 に基づいて、一軸圧縮強度を測定した。

②塩化物イオンの実効拡散係数

土木学会における規準試験方法の一つである「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数試験方法(案)(JSCE-G571-2003)」に準拠し、材齢 10 年時における塩化物イオンの実効拡散係数を評価した。

③細孔径分布

水銀圧入法にて、材齢 10 年時における細孔径分布を評価した。

(2)化学特性試験

①化学分析(酸による溶解試験)

5.3.3 と同様な方法で、ポゾランの水和率を評価した。

②示差熱・熱重量分析(TG-DTA)

5.3.3 と同様な方法で、評価した。

③粉末 X 線回折

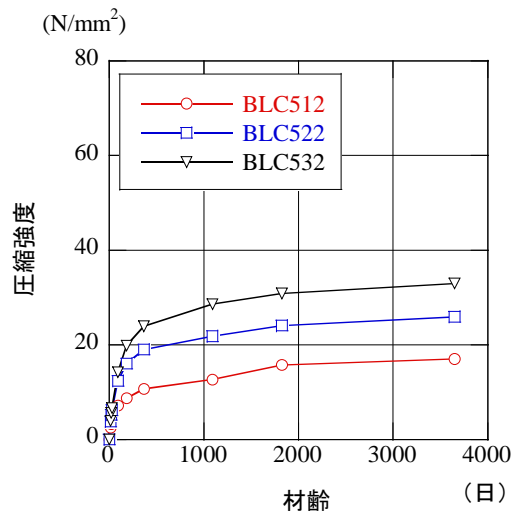
5.3.3 と同様な方法で、セメントの水和率を評価した。

5.4.4 実験結果の検討

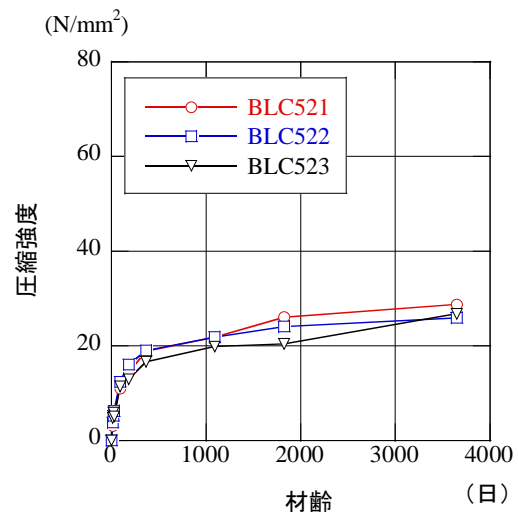
(1)圧縮強度の経時変化

図 5-8 に、ポゾランとして石炭ガス化溶融スラグを用いた場合、図 5-9 にポゾランとしてフライアッシュを用いた結合材で作製したモルタルの圧縮強度の経時変化を示す。ここでは、結合材の構成材料である低熱セメントおよびポゾランの粉末度と対比させた。また、圧縮強度の経時変化は、直交双曲線関数を用いて回帰している。圧縮強度は、混合材としてのポゾランが石炭ガス化溶融スラグ、フライアッシュのいずれの場合においても、材齢 10 年時点での継続的な増加傾向が認められ、材齢 3 年以降も結合材の水和が継続して進行していることが推察される。

強度の発現特性と低熱セメントやポゾランの粉末度やポゾランの種類間の関連は、材齢 3 年までの性状⁽²⁾と同様である。すなわち、ポゾランの種類に拠らず、低熱セメントの粉末度が大きくなるにつれて、強度の発現が先行する。フライアッシュの粉末度が小さい場合(BLF521)を除き、ポゾランの粉末度は、強度の発現にほとんど影響を及ぼしていない。ポゾランの種類の影響については、フライアッシュを用いた場合の方が、石炭ガス化溶融スラグを用いた場合よりも、強度の発現が先行している。フライアッシュの粉末度が小さい場合、強度の発現が後発となっている理由は、フレッシュ時の流動性が低く、フロー値が他の水準に比べて、38～114mm 小さいことに起因した初期欠陥によるものと考えられる⁽²⁾。

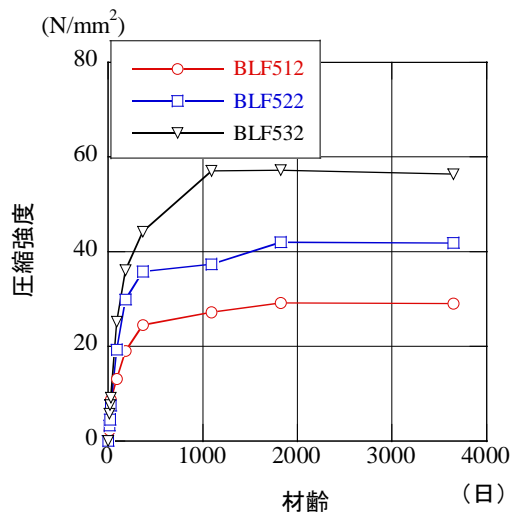


(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

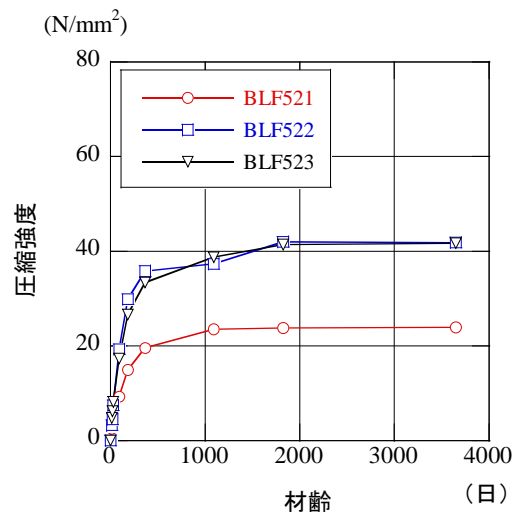


(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-8 圧縮強度の経時変化(ポゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合)



(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合



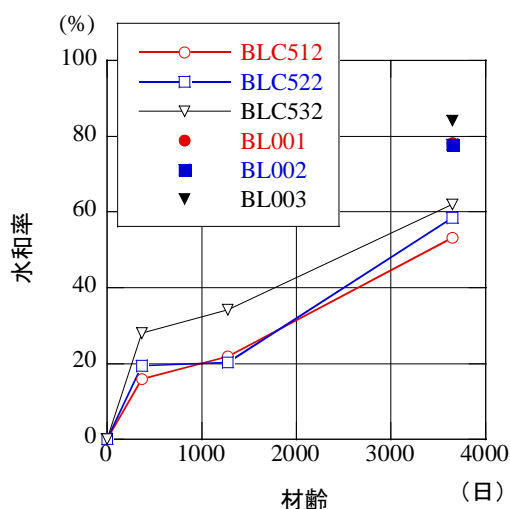
(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-9 圧縮強度の経時変化(ポゾランがフライアッシュの場合)

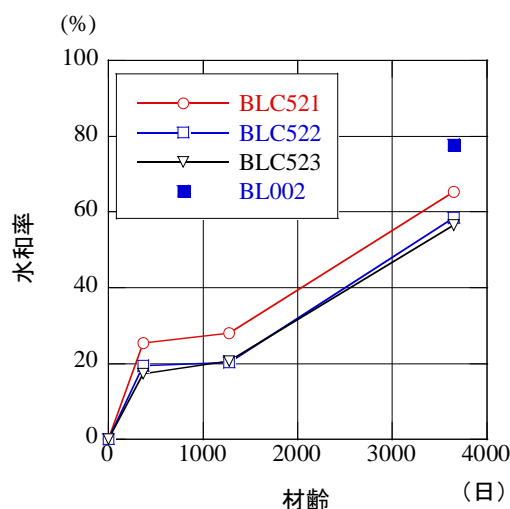
(2)C₂S の水和進行特性

ポゾランとして石炭ガス化溶融スラグを用いた場合、およびフライアッシュを用いた結合材で作製したセメントペースト中に含まれる C₂S の水和進行率の経時変化を、それぞれ図 5-10 および図 5-11 に示す。材齢 3 年以降も、C₂S の水和反応は継続して進行していることがわかる。また、別途実施した低熱セメント単体の場合の材齢 10 年時点での C₂S の水和率は、80%程度であることから、石炭ガス化溶融スラグの混和による C₂S の水和抑制効果^{(2),(3)}も併せて確認される。さらに、全水準について、未水和率が 20~40%程度であり、今後も水和の進行が見込まれることから、諸物性の

一層の向上が期待できる。低熱セメントの粉末度の影響は、材齢 3 年時から、やや変化がみられる。すなわち、材齢 3 年までは、低熱セメントの粉末度が大きいほど、 C_2S の水和が先行してきたが⁽²⁾、材齢 10 年では、BLF512 を除き、水和率が拮抗してくる傾向がみられる。一方、ボゾランの粉末度の大小が C_2S の水和に与える影響は、材齢 3 年までの傾向が維持される結果となっている。すなわち、粉末度が小さいほど、ボゾラン反応が抑制されるために、未水和 C_2S 粒子近傍における $Ca(OH)_2$ の濃度が高くなるため、 C_2S の水和が進行し^{(2),(3)}、圧縮強度の発現特性とも対応する結果となっている。

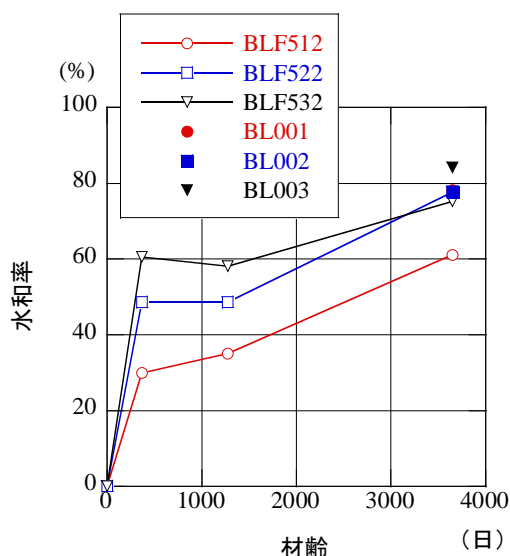


(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

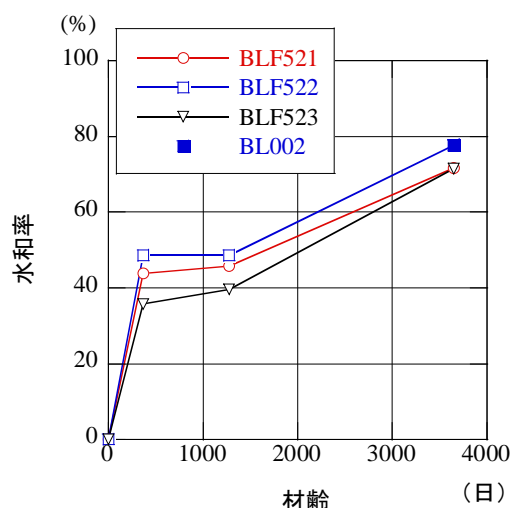


(b)ボゾランの粉末度が変化した場合

図 5-10 C_2S の水和率の経時変化 (ボゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合)



(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

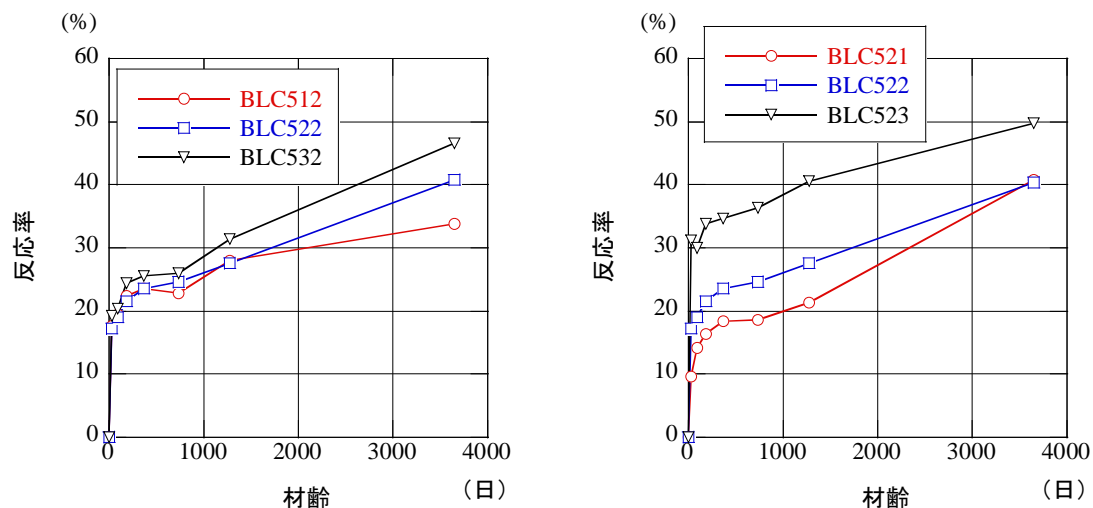


(b)ボゾランの粉末度が変化した場合

図 5-11 C_2S の水和率の経時変化 (ボゾランがフライアッシュの場合)

(3)ポゾランの水和進行特性

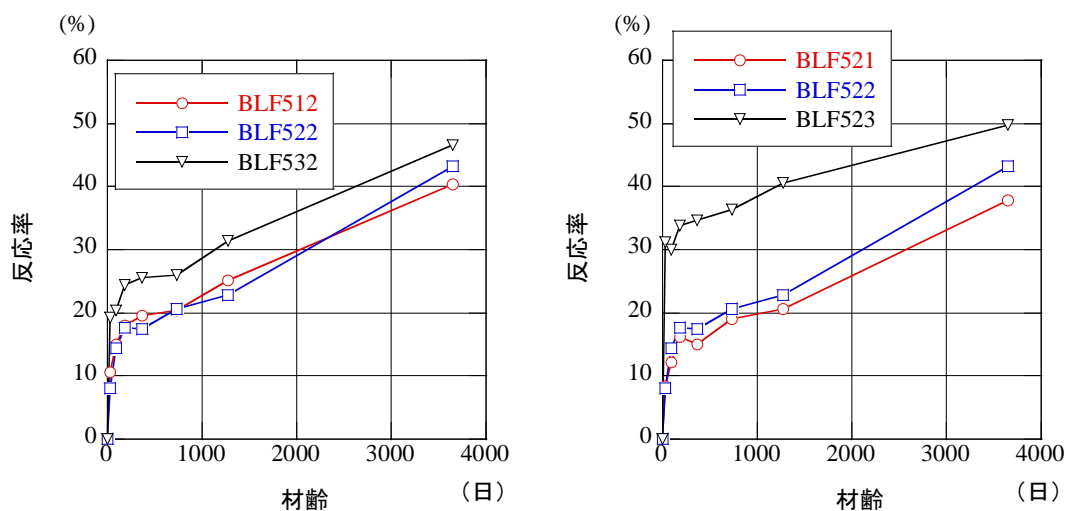
図 5-12 に、ポゾランとして石炭ガス化溶融スラグを用いた場合、図 5-13 に、ポゾランとしてフライアッシュを用いた結合材で作製したセメントペースト中に含まれるポゾランの水和進行率の経時変化を示す。ポゾランは、セメント硬化体中の粗大な空隙である毛細管空隙の主成分とされる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応して C-S-H 硬化体を生成することにより、毛細管空隙の密実化に繋がることから、その反応率はセメント硬化体組織の緻密さを表す指標の一つと考えられる。全水準に対して、ポゾラン反応率は単調増加の傾向にある。ポゾランの反応率は、40～50%であり、未反応分を多く残している。また、ポゾラン反応の進行のためには、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在が必要となるが、 C_2S の未水和率が 20～40%程度であることから、 C_2S の水和による $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の副生を十分見込め、今後もポゾラン反応の進行を期待できる。低熱セメントおよびポゾランの粉末度の影響は、材齢 3 年まで⁽²⁾と同様である。すなわち、①ポゾランの粉末度が大きいほど、初期の段階からややポゾラン反応が活発になるため、その反応が先行する、②低熱セメントの粉末度が大きいほど、ポゾラン反応が活発になるが、ポゾランの粉末度を変化させた場合に比べると、その相違は相対的に小さい。



(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-12 ポゾランの水和率の経時変化(ポゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合)



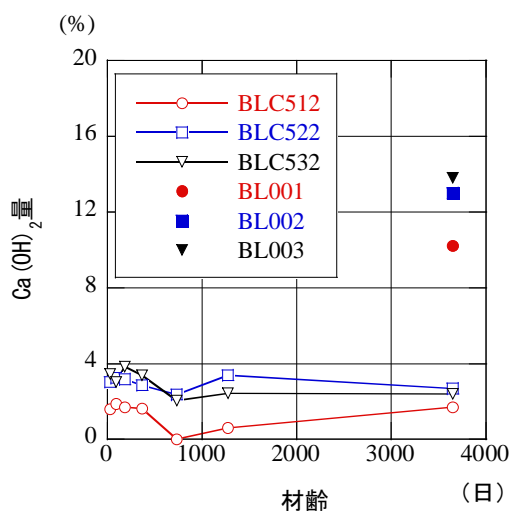
(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

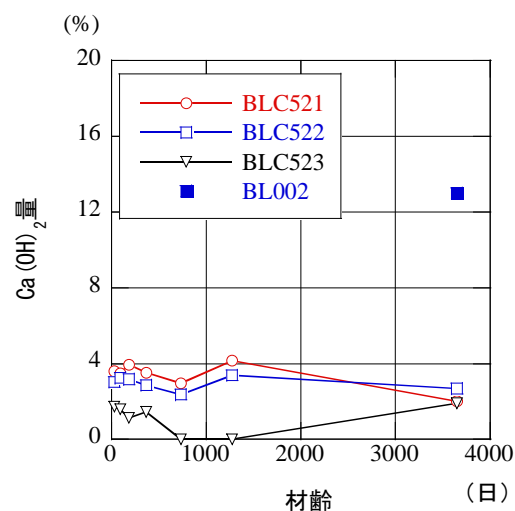
図 5-13 ポゾランの水和率の経時変化 (ポゾランがフライアッシュの場合)

(4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は、(2)および(3)で考察した低熱セメントとポゾランの水和のバランスを示す指標とみることができる。また、物質移動が問題とされる構造物に適用する場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の過度な生成は、その耐久性能に重大な影響を与える恐れがある。ここでは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量の経時変化を図 5-14 および図 5-15 に示す。材齢 10 年時点での $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成量は、概ね 2～4% の範囲にある。別途実施した低熱セメント単体の場合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量は、12% 程度であることから、ポゾラン反応により、低熱セメントの水和で副生された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の相当量が消費されたことになる (表 5-8)。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、初期に生成された量とほぼ同じか、わずかに減少、すなわち消費される傾向にあり、一度生成すると、材齢 10 年時点においても容易には減少 (消費) していない⁽²⁾。これは、 C_2S の反応によって、副生する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量とポゾラン反応によって消費される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量がほぼ一定であるためと考えられ、ポゾラン反応が開始するまでの材齢の期間に、 C_3S および C_2S の水和によって、副生した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が、結果としてそのまま残分する結果となったものと推察される。

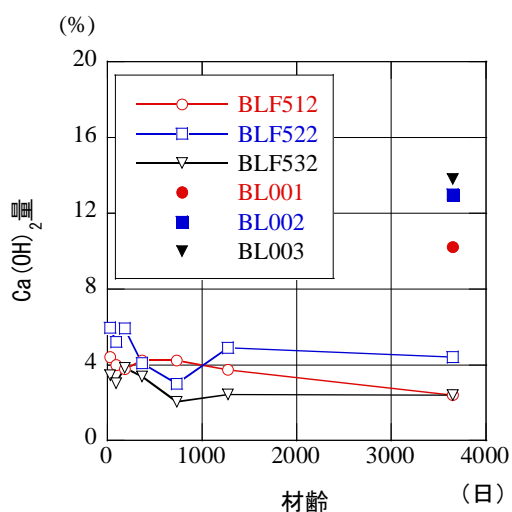


(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

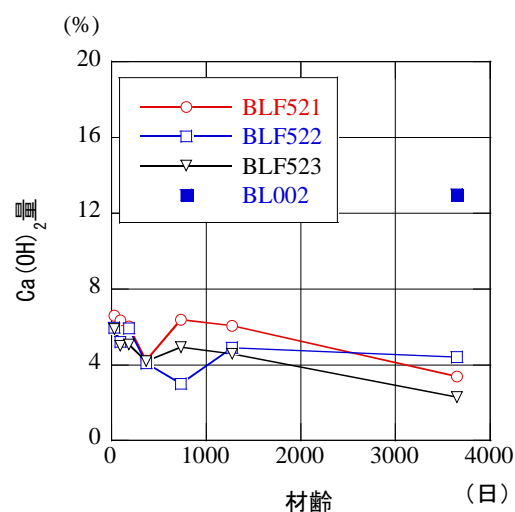


(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-14 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の経時変化(ポゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合)



(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合



(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-15 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の経時変化(ポゾランがフライアッシュの場合)

表 5-8 ポゾランの混入によって消費された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

(a)ポゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合

水準名	消費された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (%)
BLC512	66.7
BLC521	69.2
BLC522	58.5
BLC523	70.8
BLC532	65.2

(b)ポゾランがフライアッシュの場合

水準名	消費された $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (%)
BLF512	52.9
BLF521	47.7
BLF522	32.3
BLF523	64.6
BLF532	31.9

(5)水和進行特性に関する簡易評価

(2)~(4)の結果から、低熱セメントおよびポゾランの粉末度を変化させた試作セメントの水和進行特性は、概ね材齢3年までの傾向が継続され、圧縮強度の経時変化もほぼ対応することがわかった。ここでは、これらの結果を集約した簡易な評価指標を提案する。

既往の文献(4)によれば、ベースセメントとして低熱セメントを用い、ポゾランとしてフライアッシュまたは石炭ガス化溶融スラグを内割で50%混合した結合材では、 C_3S の水和は、材齢28日までに、ほぼ終結する。材齢28日以降は、 C_2S およびポゾランの水和の進行によって、強度の増加等が生じるが、既に述べたように、その進行特性は、未水和 C_2S 粒子周囲の $Ca(OH)_2$ の濃度の大小に大きく影響されることから、低熱セメントおよびポゾランの粉末度によって、大きく左右される。したがって、セメントの水和進行特性から、 C_3S の反応の影響を除き、 C_2S またはポゾランのみの水和進行特性を抽出するために、材齢91日以降の C_2S およびポゾランの水和率を材齢28日時のそれで除した値を横軸とし、材齢91日以降の水和率を、材齢28日時点のそれで除した比率を、縦軸にプロットして整理した(図5-16)。図中の点線は、各材齢毎に、直線で回帰したものであり、材齢365日時の場合、決定係数 R^2 が0.8~0.9程度であったものの、それ以外は、0.9以上であった。これは、標準養生下では、 C_3S の水和の終結後、 C_2S とポゾランは、ほぼ等速で水和の進行が最長10年間継続することを示すものであり、材齢28日および91日における両者の水和率を把握すれば、材齢10年後まで水和進行特性を予測できる可能性を示唆するものである。

さらに、式(5-1)で定義した総水和率についても、同様な整理を行った(図5-17)。直線で回帰した結果も同様であり、材齢365日以外では、決定係数 R^2 は0.9以上と高い相関を示している。

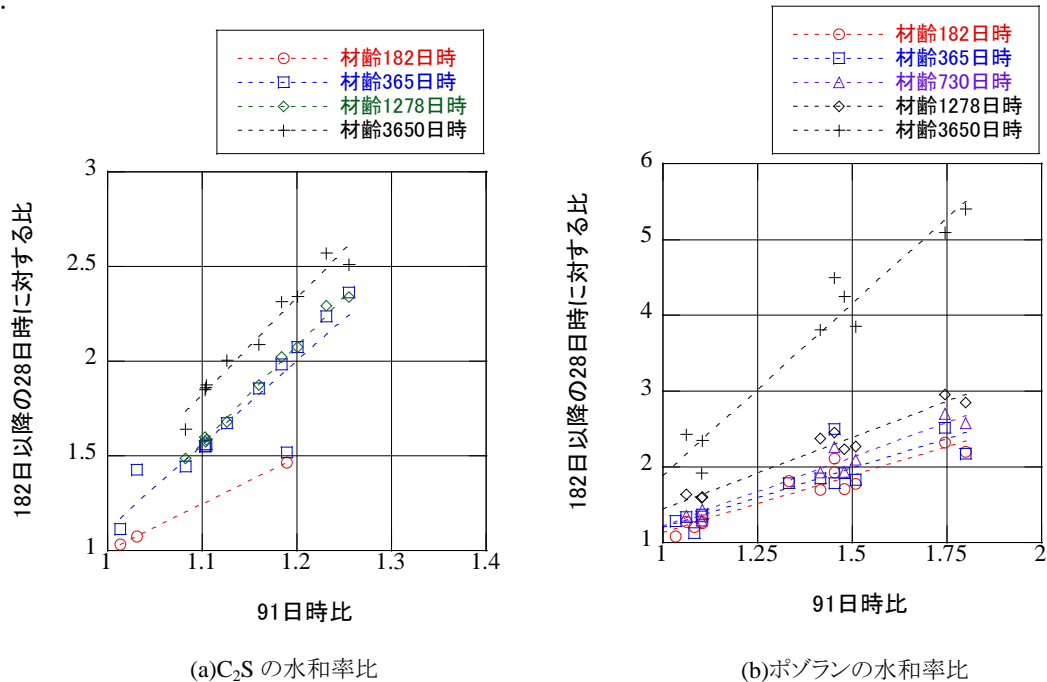


図 5-16 C_2S およびポゾランの水和率の材齢28日時との比率

総水和率とおよび結合水量および圧縮強度間には、強い相関がみられることは、(2)で述べた通りであり、これから、材齢 28 日および 91 日時の結合水量または圧縮強度を評価することにより、材齢 10 年後までの水和進行特性を見通せる可能性があることが示された。

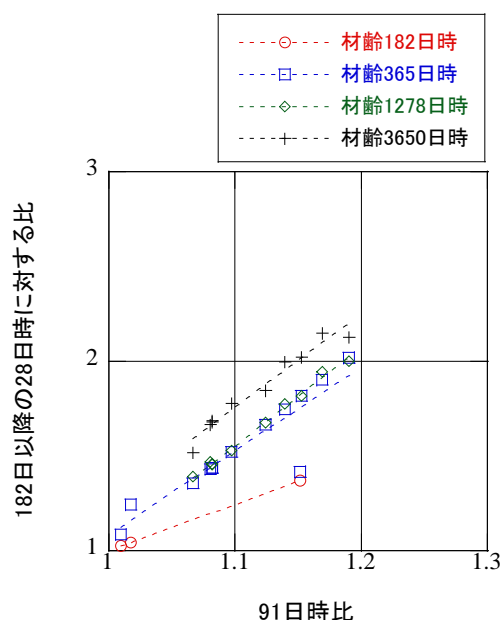
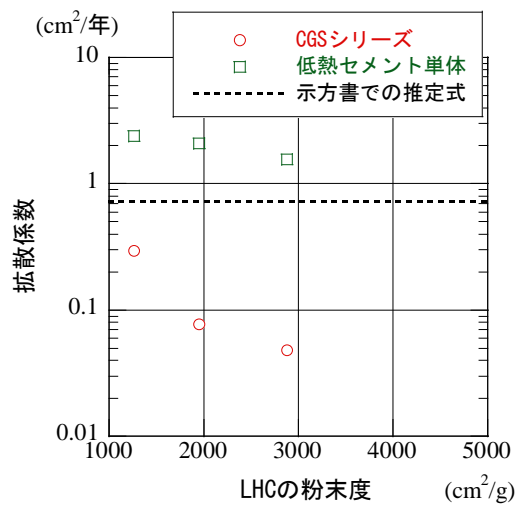


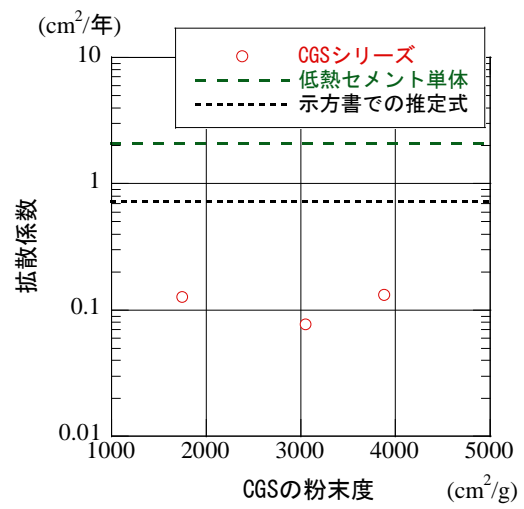
図 5-17 総水和率の材齢 28 日時との比率

(6)塩化物イオンの実効拡散係数

ここでは、本研究で検討の対象としている試作セメントを用いて作製したモルタルの塩化物イオン実効拡散係数を評価し、その遮塩性能について考察する。低熱セメントおよびポゾランの粉末度と塩化物イオンの拡散係数との関係を、それぞれ図 5-18 および図 5-19 に示す。なお、図中には、示方書における塩化物イオンの拡散係数の評価式(結合材として高炉セメントまたはシリカフェームを使用した場合)⁽⁴⁾より、求めた値を点線で示した。これより、全ての水準について、示方書の推定式から求めた値の 1/4~1/10 程度、ポゾランを混入しない場合の値の 1/20 程度の値となっており、本研究で対象としている結合材は、塩化物イオンの浸透に対して高い抵抗性を有する低拡散性なセメント系材料であることがわかる。水準間の結果を比較すると、塩化物イオンの拡散係数と低熱セメントおよびポゾランとの粉末度間には、明確な傾向が見出されない。粉末度に対して拡散係数が単調に増加または減少の傾向にもなく、ポゾランの種類によっても傾向が異なっている。総水和率との相関を図 5-20 に示す。圧縮強度は、図 5-6 にほぼ対応した結果となっているが、実効拡散係数との相関は、必ずしも良好とはいえない。このことから、別の面からの考察の必要性が生じた。よって、次項ではモルタル試験体の細孔構造について考察する。

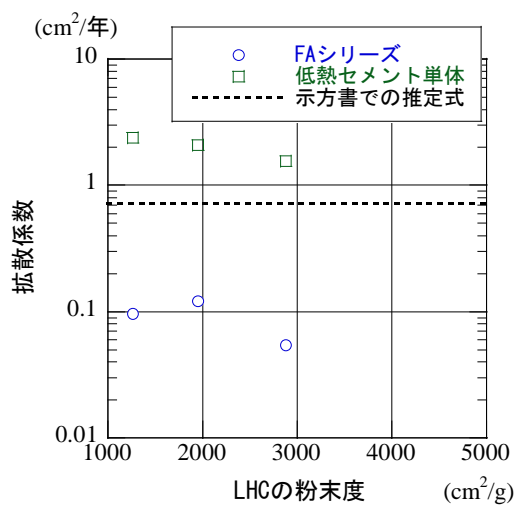


(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

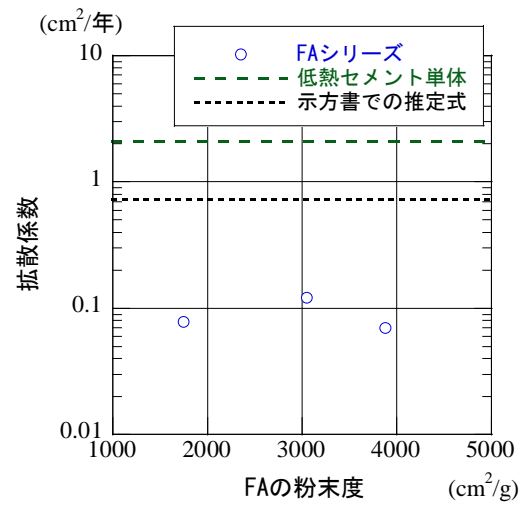


(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-18 塩化物イオン拡散係数の比較 (ポゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合)



(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合



(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-19 塩化物イオン拡散係数の比較 (ポゾランがフライアッシュの場合)

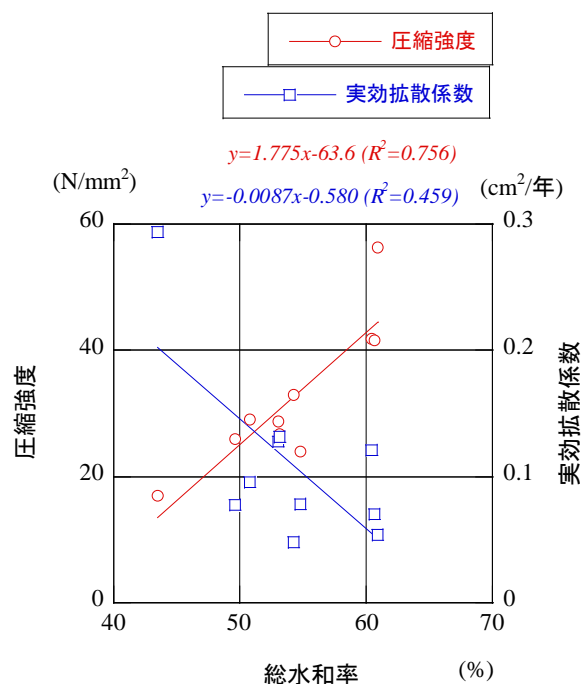


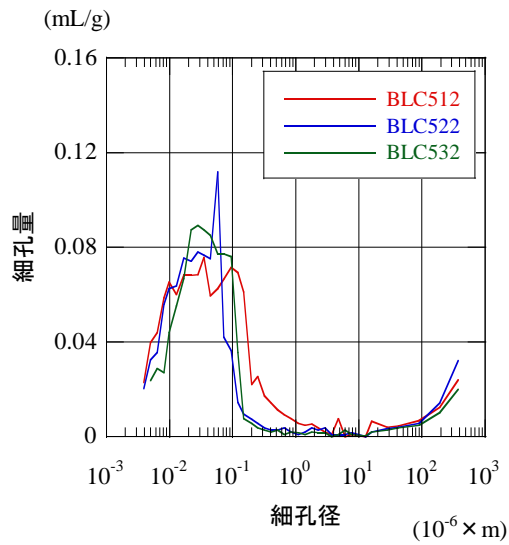
図 5-20 塩総水和率と圧縮強度および塩化物イオン実効拡散係数の関連

(7) 細孔構造

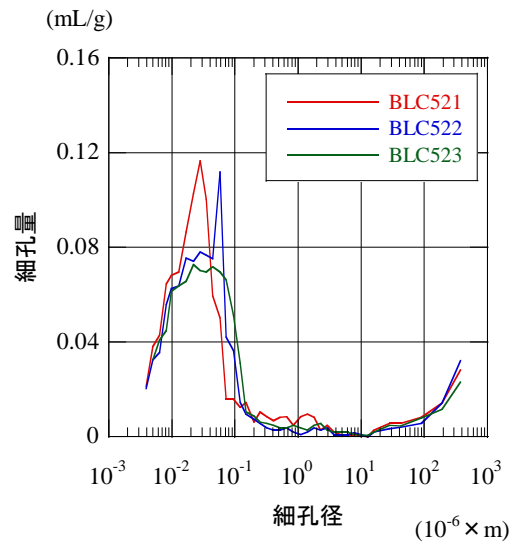
ここでは水銀圧入法によって評価された細孔径分布について考察し、塩化物イオンの拡散係数との関連について考察する。低熱セメントおよび石炭ガス化スラグの粉末度を変化させた場合の細孔径分布を比較したものを、それぞれ図 5-21 および図 5-22 に示す。これから、概ね低熱セメントの粉末度が大きいほど、ポゾランの粉末度が小さいほど、50nm 以上の細孔の量が相対的に多くなっており、低熱セメントの水和進行特性と対応していることがわかる。

より詳細に、両者の関係を調べるために、細孔径毎に、拡散係数との相関(両者を線形回帰した場合の決定係数 R^2)を調べた結果を図 5-23 に示す。その結果、50～200nm の範囲にある細孔量と、比較的相関が高いことがわかる。電気泳動試験では、塩化物イオンが、その濃度勾配を卓越した駆動力とする自然拡散の場合には容易には侵入しえない、極めて小さい細孔(いわゆるゲル空隙)中へも、強電場による電気泳動現象によって、塩化物イオンが移動する。このため、図 5-23 で示した関係では、相対的に小さい細孔(ゲル空隙)との相関を大きく、相対的に大きい細孔(毛細管空隙)との相関を小さく評価する傾向にあることになる。このことも勘案すると、上述での 50～200nm の範囲の細孔に対する決定係数 R^2 は、最大でも 0.6 程度であるが、実際にはより拡散係数との相関はより大きいと考えられる。

さらに、50～200nm の範囲の細孔は、一般にセメント系材料中の物質移動経路となり易い毛細管空隙に該当する細孔であることから、本研究で検討の対象とした結合材は、拡散係数は小さいものの、その物質移動に関する基本機構は、ポルトランドセメント系材料における一般的性質と同様に解釈できるものと考えられる。

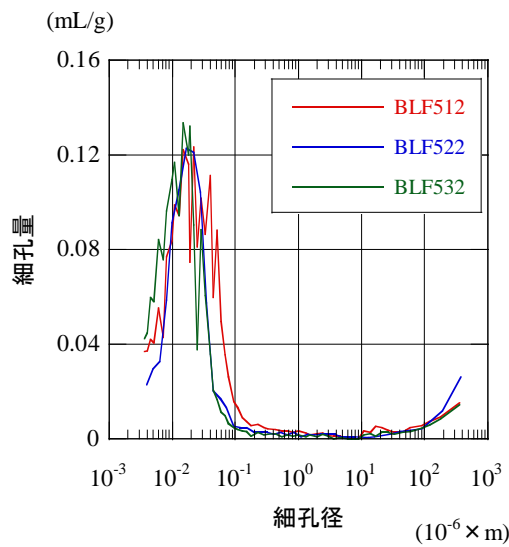


(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合

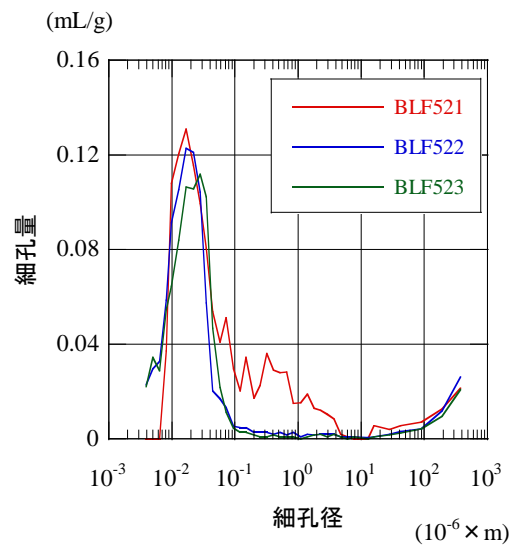


(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-21 細孔径分布化の比較 (ポゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合)



(a)低熱セメントの粉末度が変化した場合



(b)ポゾランの粉末度が変化した場合

図 5-22 細孔径分布化の比較 (ポゾランが石炭ガス化溶融スラグの場合)

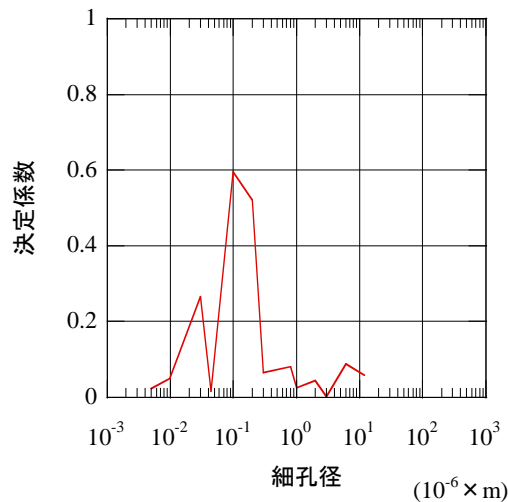


図 5-23 実効拡散係数と空隙径との関連

5.5 本章のまとめ

本章で得られた結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) 低熱ポルトランドセメントに、ポゾランとして石炭ガス化溶融スラグまたはフライアッシュを内割で 50% 混入し、それぞれの粉末度を 3 種類に調整した結合材を作成し、材齢 10 年までの水和特性を評価した。
- (2) 材齢 10 年時点でも、圧縮強度はなお増加する傾向が見出され、材齢 3 年時に見受けられた、低熱ポルトランドセメントの粉末度には敏感に、ポゾランの粉末度には鈍感である傾向が継続していることが確認された。
- (3) C_2S の水和進行特性の与える低熱ポルトランドセメントの粉末度の影響は、材齢 10 年時点では、相対的に小さくなる傾向がみられた。一方、ポゾランの粉末度においては、材齢初期の段階からの傾向が継続する結果となり、ポゾランの粉末度が小さいほど、 C_2S の水和が先行する傾向が維持される結果となった。
- (4) ポゾランの反応率は、材齢 10 年を通じて増加傾向にあり、ポゾランを混入することによって、材齢 10 年時点においても、 C_2S の水和が抑制されていることがわかった。さらに C_2S の未水和率が 20~40% 程度であること、ポゾランの未水和率が 50% 程度であることから、今後も低熱ポルトランドセメントの水和およびポゾラン反応による物性の向上が見込まれる。
- (5) 試作セメントにおける C_3S の水和反応は、材齢 28 日時点で終了し、その後 C_2S およびポゾランの水和進行特性は、ほぼ一定であることから、材齢 28 日および 91 日時点での両者の水和率を把握することにより、最長 10 年までの水和率を見通せる可能性を示すと共に、水和率の他に結合水量および圧縮強度を同様な物理量として代替できることを示した。
- (6) 塩化物イオンの実効拡散係数から、当該材料は塩化物イオンの浸透に対して、高い抵抗性を有することが確認され、 C_2S およびポゾランの水和率との相関は低く、より詳細な細孔構造と

関連が強く、50～200nm の範囲の細孔量と最も相関が高いことが明らかとなった。

- (7) 今後の課題としては、提案するセメントモルタルの、より長期材齢における物理・化学特性を評価し、長期耐久性について検証してゆくことが挙げられる。

以上より、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数に対する影響因子との関係について、詳細に検討し、計測が平易な体積抵抗率を主な入力物性値として簡易な評価手法を提案する共に、長期間健全に機能してきたコンクリート構造物に関する実態調査の結果から、低拡散性を志向したセメント系材料を提案した。実構造物においては、様々な原因によって、ひび割れが生じるため、コンクリート標準示方書においても、これを容認した上で、塩化物イオンに対する設計拡散係数を設定することを明記している。ひび割れが確認された場合、即時補修を実施することが通例であるため、補修された領域に遮塩性能が、どの程度回復するかは、当該 RC 構造物を最少の維持管理コストで供用する上で、重要な技術課題であると考えられる。以上のことから、次章では、ひび割れ補修工法の中で、最も使用実績の高いエポキシ樹脂を用いた低圧注入工法で、ひび割れが補修された領域の遮塩性能について検討を行う。

参考文献

- (1) P.Arjunan,M.R.Silsbee,D.M.Roy:Quatitave Determination of the Crystalline and Amorphous Phase in low Calcium Fly Ashes,PROCEEDINGS of 10-th International Congress on the Chemistry Cement, 1997.
- (2) 五十畑達夫, 秋山達志, 狩野和弘, 松井 淳:ポゾラン高含有セメントの水和特性, セメント・コンクリート論文集, No.56, pp.50-57, 2002.
- (3) 狩野和弘, 秋山達志, 松井 淳, 五十畑達夫:ポゾラン高含有低熱ポルトランドセメントの相組成と空隙率, セメント・コンクリート論文集, No.55, pp.75-82, 2001.
- (4) 土木学会 コンクリート委員会:2007年制定コンクリート標準示方書[設計編], 丸善, 2008.

第6章 エポキシ樹脂を使用した低圧注入工法によるひび割れ補修領域の遮塩性能の評価

6.1 はじめに

5章では、低拡散性を志向したセメント系材料を提案してきたが、供用下におけるRC構造物においては、様々な原因(中小地震、温度応力、収縮等)によって、ひび割れが生じることが想定される。ひび割れが生じると、水や塩分などの侵入が容易になり、鋼材の腐食の可能性が格段に高まることから、既に多くのひび割れ補修工法が提案されている⁽¹⁾。本章では、このうちで最も実績の高い、エポキシ樹脂を注入材とした低圧注入工法により、ひび割れが補修された領域の遮塩性能を実験的に評価したものである。6.2では、沿岸部や地中構造物における補修を想定し、水中での使用が可能なエポキシ樹脂⁽²⁾(以後、水中型という)等を用いて、補修面の湿潤の程度が、エポキシ樹脂の接着性能、ひいては補修後の遮塩性能を検証した。6.3では、従来人工的で単一のひび割れを対象とした研究が大多数であることを踏まえ、載荷試験後の実規模RC試験体を対象に、曲げまたはせん断変形によって生じたひび割れに対して、同様にエポキシ樹脂で補修を実施し、0.3mm～4.0mmの範囲にあるひび割れ幅の領域の補修後の遮塩性能を評価した。6.4では、本章のまとめを述べた。

6.2 コンクリートの湿潤状態が補修領域の遮塩性能に与える影響

6.2.1 実験概要

(1) 試験体の製作

① 寸法・形状等

実験に用いた試験体の寸法、鉄筋の配置位置およびひび割れの導入位置を図6-1に示す。試験体は、幅200mm、高さ200mm、長さ600mmであり、D16鉄筋(SD295、長さ600mm)を試験体の断面中心位置に1本配置した。かぶりは90mmである。

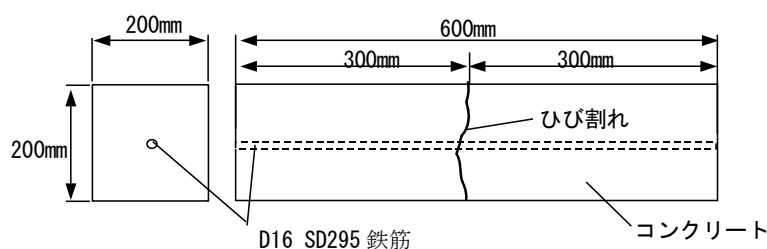


図 6-1 試験体の形状・寸法およびひび割れの導入位置

② 使用材料

セメントは、早強ポルトランドセメントを使用した。密度: 3.16g/cm^3 、比表面積: $3330\text{cm}^2/\text{g}$ である。細骨材は、千葉県君津市吉野産(陸砂、表乾密度: 2.56g/cm^3 、吸水率: 2.15%)および大分県津久見市産(砕砂、表乾密度: 2.64g/cm^3 、吸水率: 1.68%)を7:3の割合で混合して使用した。混合後の砂の粗粒率(FM)は、2.60である。粗骨材は、大分県津久見市産(碎石)を使用した。最大寸法: 20mm、実積率: 61.0、表乾密度: 2.70g/cm^3 、吸水率: 0.76%である。鉄筋は、異形棒鋼

D16(SD295)を使用した。練混ぜ水には工業用水を使用した。混和剤として、AE 減水剤(ポゾリス 78S)を使用した。

③コンクリートの示方配合

コンクリートの示方配合を表 6-1 に示す。コンクリートの水セメント比は 60%とし、目標スランプ値は $8 \pm 1\text{cm}$ 、目標空気量は $5 \pm 1\%$ とした。打設時のスランプ値は 7.5cm、空気量は 4.3%であった。

表 6-1 コンクリートの示方配合

		単位量(kg/m^3)					実測値	
W/C (%)	s/a (%)	C	W	S	G	AE 減水剤	スランプ (cm)	空気量 (%)
60	43.2	262	157	794	1088	2.62	7.5	4.2

④コンクリートの養生条件

打設後、ひび割れの導入やその補修を実施するまでの約 4 週間、屋内において湿空養生を行った。

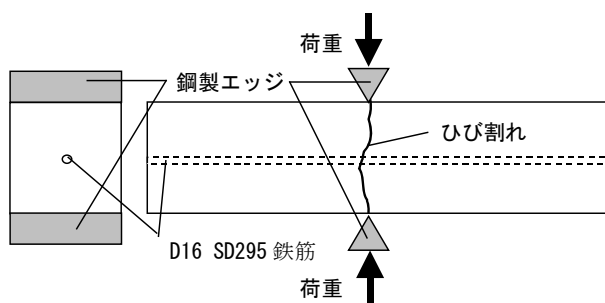
(2) ひび割れの導入

材齢半年程度の時点で、図 6-2 に示すように、二つの鋼製エッジを試験体の上下に設置した後、加力することにより、ひび割れを導入した。目標残留ひび割れ幅は、0.5mm、0.8mm および 1.1mm とした。

(3) 実験要因および水準

実験要因は、ひび割れ幅、補修表面の湿潤状態およびエポキシ樹脂の種類である。その水準を表 6-2 に示す。ひび割れ幅は前述の通り、0.5mm、0.8mm および 1.1mm の 3 水準に設定した。補修面の湿潤状態は、乾燥状態、水中に準じた状態およびその中間の 3 水準とした。具体的な設定方法は後述する。エポキシ樹脂は、被補修面が水中にあっても注入が可能な揺変性エポキシ樹脂(ショーボンド建設(株)製 KC グラウト THK, 以後、水中型)、および、当該メーカーの同系統の通常環境下でのエポキシ樹脂(ショーボンド建設(株)製 BL グラウト, 以後、ドライ型)、および補修面が湿潤した場合に適用可能なエポキシ樹脂(ショーボンド建設(株)製 WB グラウト, 以後、ウェット型)の、計 3 種類を採用し、被補修面の湿潤状態との関連を調べた。

コンクリートの含水率は、次のようにして調整した。乾燥状態については、打設後の初期養生後、恒温室(室温:20℃, 相対湿度:60%)で 6 ヶ月以上気中養生を行い、含水率は 4%~5%程度であった。水中に準じた状態は、試験体を標準養生槽中へ 1 週間以上浸せきした後、試験体を引き上げ、その直後に補修を実施した。含水率は 6%~7%程度であった。両者の中間程度の湿潤状態は、標準養生槽中へ1週間以上没した後、試験体を引き上げ、恒温室(室温:20℃, 相対湿度:60%)で 60 分程度静置したものとした。含水率は 5%~6%程度であった。なお、ここでいう含水率は、高周波容量式の表面水分率計で計測したため、表面から数 10mm 程度の平均的な含水状態を意味する。



(a) 概念図



(b) 実施状況の例

図 6-2 ひび割れの導入方法

表 6-2 実験水準

(a) ひび割れ幅が 0.5mm の場合

エポキシ樹脂の種類	含水率(%)		
	4～5	5～6	6～7
ドライ型	○	-	-
ウェット型	○	○	-
水中型	—	○	○

(b) ひび割れ幅が 0.8mm の場合

エポキシ樹脂の種類	含水率(%)		
	4～5	5～6	6～7
ドライ型	○	-	-
水中型	—	○	○

(c) ひび割れ幅が 1.1mm の場合

エポキシ樹脂の種類	含水率(%)		
	4～5	5～6	6～7
ドライ型	○	-	-
ウェット型	○	○	-
水中型	—	○	○

(4) 補修の実施概要

ひび割れの補修の手順を図 6-3 に示す, 先ずエポキシ樹脂注入面(専用の注入器具設置位置)以外のひび割れ表面を, シーリング材で閉合した. シーリング材が硬化した後, 専用の注入器具(低圧注入型)でエポキシ樹脂をひび割れ内部へ注入した(図 6-3(a), (b)). エポキシ樹脂は, 割裂によって導入したひび割れが生じている試験体両面から, 交互に注入し, 樹脂のひび割れ深さ方向への注入の良否があまり生じないようにした. エポキシ樹脂が硬化した後, コアドリルで, 直径 100mm のコアを補修領域から採取し(図 6-3(c),(d), (e)), その後厚さ 50mm 程度のスライスに切断した. したがって, ここでいう補修領域とは, ひび割れを挟んで左右 50mm 程度の範囲を指す. スライス, 後述する遮塩性能試験に供したが, 施工不良や目視で確認不能なひび割れが原因で充填が不十分であったスライスは, 電気泳動法への適用が不可であると判断し, 除外した.

固定器具設置箇所以外のひび割れは, 専用のシール材で閉合する.



(a) 樹脂注入容器を固定する器具の取り付け



(b) 樹脂注入容器による補修の実施



(c) 補修領域からのコアの採取①



(d) 補修領域からのコアの採取②

図 6-3 エポキシ樹脂による補修および補修領域からのコアの採取手順



(e) 採取したコアの例

図 6-3 エポキシ樹脂による補修および補修領域からのコアの採取手順(続き)

6.2.2 実験結果

(1) X 線 CT によるひび割れ補修領域内部の監察

ひび割れ内部へのエポキシ樹脂の充填状況を確認するため、X 線 CT で観察した。X 線 CT は、試料に X 線を照射し、内部の空隙特性等を把握する手法である。X 線の透過特性は、材料の密度等に依存した材料固有の特徴を示し、X 線吸収係数と呼ばれ、X 線の入射強度と透過強度の比の対数値に比例することから、この性質を利用して、内部の構造を把握する。コンクリートに対する適用性としては、天明が、基本検討や CT 値に基づく配合推定方法の提案等を行っている。本研究では、医療用 X 線 CT スキャナー(東芝製 Aquilion64)を用い、X 線管電圧:135kV、電流:750 μ A で照射した。分解能は、195 μ m(100mm を 512 分割)である。可視化画像を図 6-4 に示す。(i)は、試験体の全景である。灰色の領域はコンクリート、青色の領域は硬化したエポキシ樹脂である。(ii)および(iii)は、エポキシ樹脂で充填された領域のみを抽出したもので、複数の視点からの画像である。(ii)はほぼ正面から、(iii)は(ii)では見難い斜方からの視点である。(iv)は、施工時にエポキシ樹脂内に取り込まれた気泡を抽出したもので、赤色で示している。これから、被補修面の湿潤の程度が増すにつれて、エポキシ樹脂がひび割れ内部にゆき渡らない領域((ii)および(iii)において、青色の内部にある空洞)が増大することがわかる。これは樹脂を注入した際に、ひび割れ内部の母材(コンクリート)表面に水が存在していたため、局所的に接着不良が生じ、その後水が蒸発して空隙となったものと考えられる。一方、樹脂内部の気泡は、極めて少なく、また連続空隙化していないため、拡散係数の増大には影響しないと考えられる。

(2) 補修領域を含んだコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数

補修部位の遮塩性能の評価には、電気泳動法を用い、塩化物イオンの実効拡散係数を評価した(図 6-5～図 6-8)。いずれの含水比の場合においても、電気泳動法によって、塩化物イオンの実効拡散係数を計測する際には、真空脱気処理を行った後、通電した。したがって、実効拡散係数の変動は、主にひび割れと硬化エポキシ樹脂界面の接着状態に起因するものと考えられる。

①含水率が 4～5%の場合

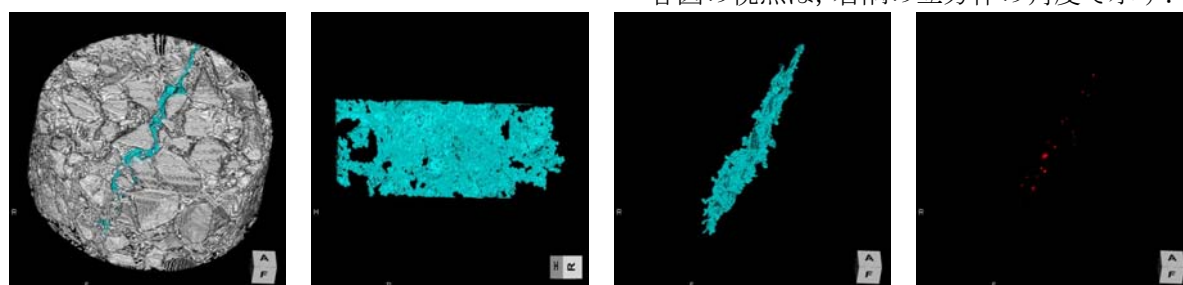
含水率が 4～5%程度では、コンクリートの表面が十分乾燥していたことから、エポキシ樹脂にはドライ型のみを用いた。また、ひび割れ幅 0 の場合の値は、同一配合のコンクリートで作成したシンダー試験体より取得した試験体で実効拡散係数を評価した結果である(以後、同様)。

補修領域の実効拡散係数は、ひび割れ幅 0(健全時)の場合とほぼ同等であり、遮塩性能が健全時にほぼ回復することがわかる。また、同一水準間でのばらつき(変動係数)も小さい。ひび割れ幅に拠らず、同様な傾向を示すことは、樹脂の注入特性に対して影響が小さいことを示唆している。

②含水率が 5～6% の場合

含水率が 5～6% 程度の場合、エポキシ樹脂にはドライ型およびウエット型を用いた。いずれの樹脂の場合にも、含水率が 4～5% の場合に比べ、実効拡散係数比が増大し、1.0 を上回っているものの、ほぼ健全な場合に回復しているといえる。ひび割れ幅 0.5mm の場合、ウエット型ではややばらつきがみられるが、それ以外では変動係数は 0.2 未満である。また、エポキシ樹脂の種類による相違はみられないことから、この程度の湿潤状態であれば、ドライ型でもよいといえる。

各図の視点は、右隅の立方体の角度で示す。



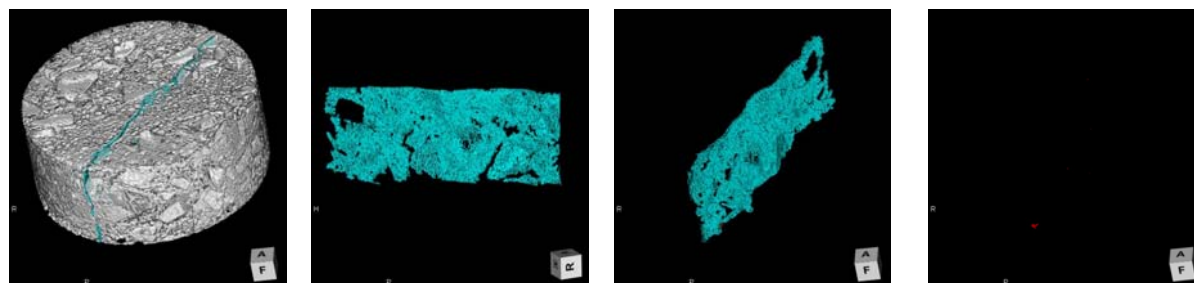
(i) 試験体全景

(ii) 補修領域①

(iii) 補修領域②

(iv) 樹脂内の気泡

(a) 水分率 4% 程度の場合



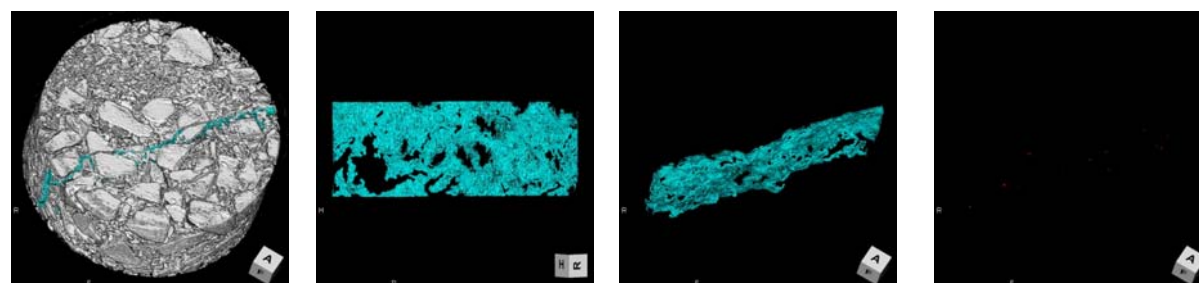
(i) 試験体全景

(ii) 補修領域①

(iii) 補修領域②

(iv) 樹脂内の気泡

(b) 水分率 5% 程度の場合



(i) 試験体全景

(ii) 補修領域①

(iii) 補修領域②

(iv) 樹脂内の気泡

(c) 水分率 6% 程度の場合

図 6-4 X 線 CT によるひび割れ補修内部の状況(ひび割れ幅 0.5mm の場合)

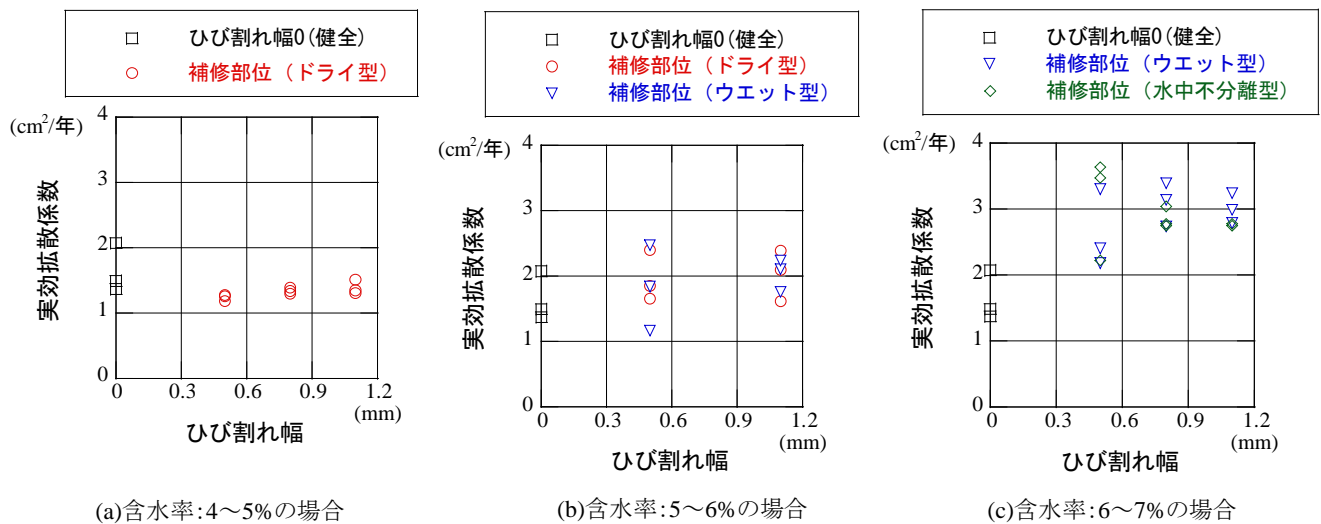


図 6-5 補修領域の塩化物イオン実効拡散係数その1(元データ)

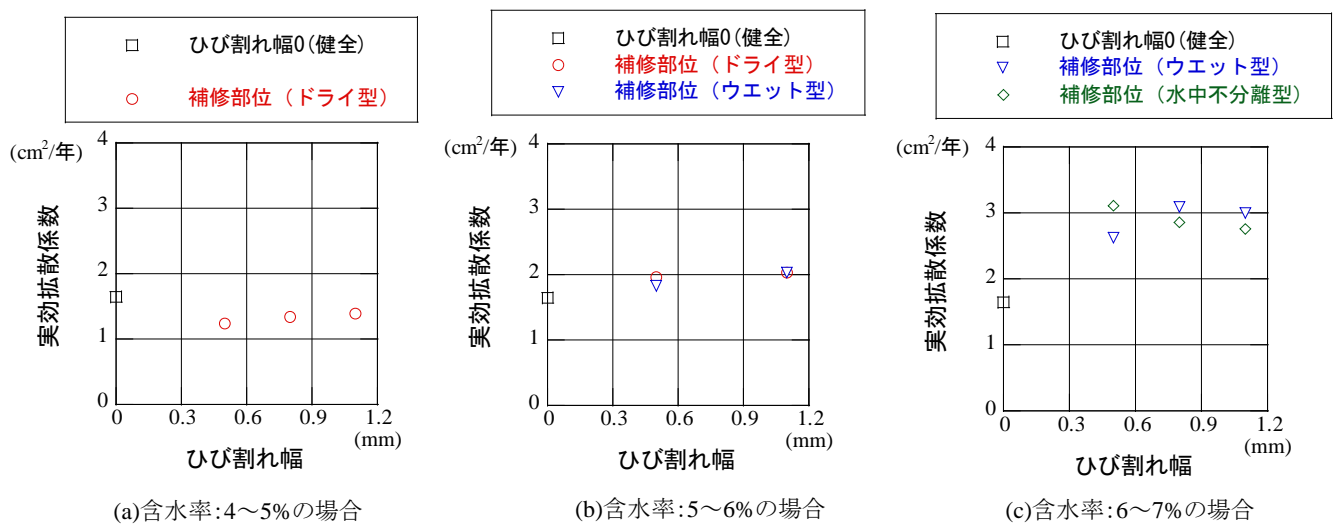


図 6-6 補修領域の塩化物イオン実効拡散係数その2(平均値)

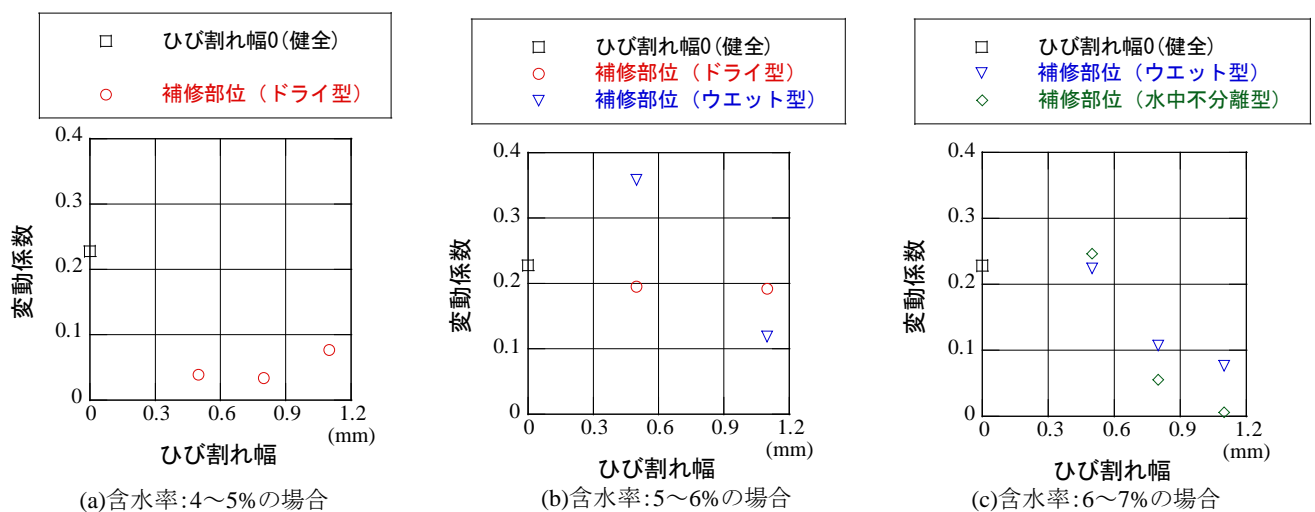


図 6-7 補修領域の塩化物イオン実効拡散係数その 3(平均値の変動係数)

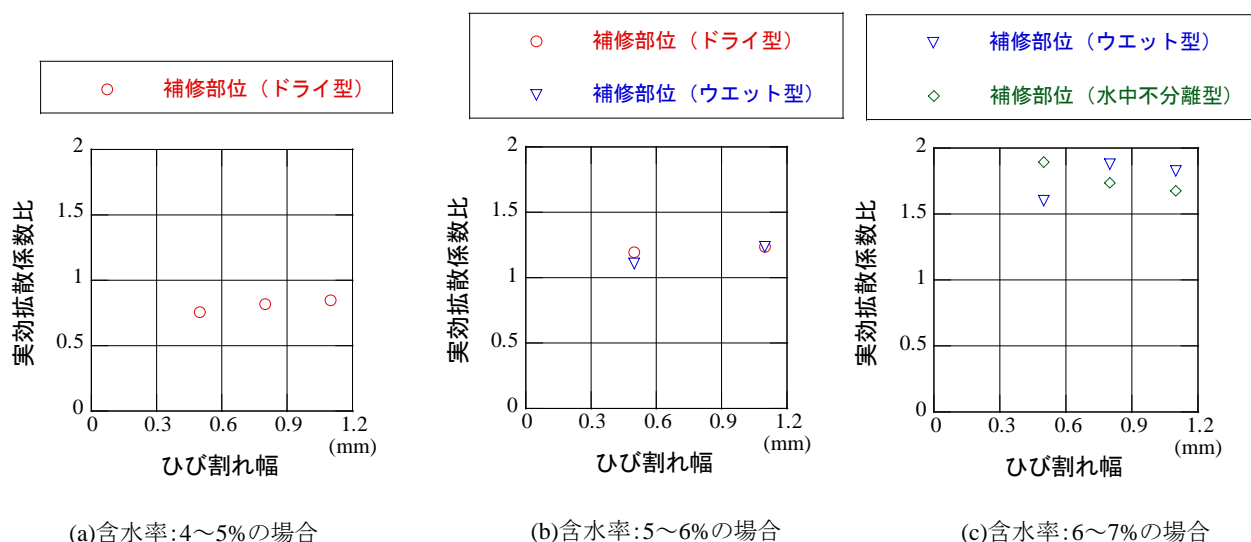


図 6-8 補修領域の塩化物イオン実効拡散係数その 4(実効拡散係数比の比較)

③含水率が 6~7%の場合

含水率が 6~7%程度の場合、エポキシ樹脂にはウエット型および水中不分離型を用いた。いずれの場合においても、塩化物イオン実効拡散係数は、ひび割れ幅 0(健全時)の場合に比べて増大している。これは、図 6-3 で示したように、ひび割れ内部のコンクリート表面が湿潤しているために、エポキシ樹脂接着性能が低下し、硬化後微細な空隙となったためと考えられる。また、ひび割れ幅が小さくなるにつれて、変動係数が大きくなる傾向が見られる。これは硬化前のエポキシ樹脂の粘性が高いために、相対的に注入しにくくなるために、ばらつきがやや増大すると考えられる。

④総合評価

①~③を総括するため、図 6-9 に、塩化物イオン実効拡散係数と、ひび割れへのエポキシ樹脂注入量およびエポキシ樹脂中の気泡(空隙)の体積割合を示す。ひび割れ幅は 0.5mm の水準の試験体を使用し、実効拡散係数が $3.63\text{cm}^2/\text{年}$ の場合は、含水率が 6%以上であったため、水中型のエポキシ樹脂を使用した。それ以外は、実効拡散係数が $2.39\text{cm}^2/\text{年}$ および $1.26\text{cm}^2/\text{年}$ の場合は、それぞれ含水率が 5%以上、4%以上であったため、ドライ型のエポキシ樹脂を使用した。表面の湿潤状態によってエポキシ樹脂とひび割れ内部のコンクリート表面間の境界面(界面)における接着状態に変化が生じ、その結果塩化物イオン実効拡散係数に影響を与えることが明確に示される結果となっている。一方、エポキシ樹脂内部の気泡は連続空隙化されておらず、また体積割合も極めて小さいことから、遮塩性能には影響していないと考えられる。

以上の結果から、水中に準じた湿潤状態(含水率:6~7%)の場合、エポキシ樹脂の接着性状にやや影響し、遮塩性能が低下する、すなわち塩化物イオン実効拡散係数が増大する傾向がみられるものの、それ以外の場合には概ねひび割れが生じる前の状態に回復することが明らかとなった。

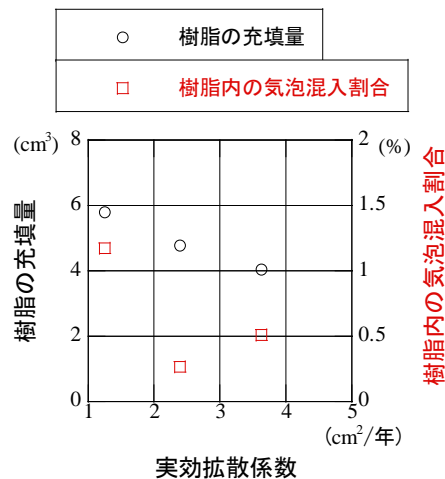


図 6-9 ひび割れ部へのエポキシ樹脂の注入量および樹脂内に混入した気泡量と塩化物イオン実効拡散係数との関係

(3) 等価回路に基づく補修領域の塩化物イオン実効拡散係数

(2)では、ひび割れを補修した領域の塩化物イオン実効拡散係数を評価したが、これはコンクリート、エポキシ樹脂および両者間の界面に関する塩化物イオン実効拡散係数の総和であり、個々の値によって変動し得る値である。よって、ここではコンクリート内部の塩化物イオンの電気泳動に関する等価回路を仮定し、エポキシ樹脂自身の塩化物イオン実効拡散係数を評価した。

①等価回路の仮定

ひび割れ領域の補修前、および補修後のそれぞれについて、内部の塩化物イオンの移動に対して、図 6-9 のような塩化物イオンの電気泳動現象に関する等価回路を仮定した。図 6-10(a)は、ひび割れが補修される前の段階の等価回路である。コンクリートおよびひび割れ領域それぞれを単一の要素に集約し、電気泳動現象に伴う塩化物イオンの移動に対する抵抗要素が、並列に接続されていることでモデル化した。ひび割れ幅は表面で観察される平均的な値で、採取時にコアの中央にひび割れが位置するように、ひび割れ長さはコアの直径(=100mm)とみなし、両者の積をひび割れ部分の断面積(S_2)と定義した。これは、コアは、ほとんどの場合、ひび割れが概ね 100mm 以上にわたってほぼ直線的である領域を対象に、直径 100mm の円の中心を通るように、採取していることによるものである。さらに全体の断面積(直径 100mm の円の面積)と S_2 の差を後述する式(3-3)および式(3-4)中の S_1 と定義した。エポキシ樹脂がひび割れ内部へ注入された後の補修後も同様であると考えたが、エポキシ樹脂自身に関する要素は、(2)で考察した母材(コンクリート)の湿润状態に起因すると考えられる界面における接着状態も含めた抵抗要素とした。各抵抗要素に関する構成則は、電気泳動法において塩化物イオンの流束と電位勾配間の関係式である Nernst-Planck 式から定められた式(6-1)に基づいた式(6-2)で定義し、式(6-3)で示される保存則が成り立つ。ひび割れ領域の塩化物イオン実効拡散係数には、参考文献(3)で示される値($1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} = 3154 \text{ cm}^2/\text{年}$)を適用することにした。参考文献(3)では、電気泳動法ではなく、濃度勾配が、主たる駆動力によって拡散係数が評価される拡散セル法によって把握されている。しかしなが

ら、ひび割れ内部を移動する塩化物イオンは、もはや拡散セル法の場合には濃度勾配で、電気泳同法の場合には電位勾配で移動してはならず、移流で移動し、これを便宜上拡散係数に換算した値であるため、このことから、参考文献(3)で示された値を、本研究において引用してもよいものと考えた。以上から、ひび割れを含むコンクリート全体の塩化物イオン実効拡散係数のみが未知量となるため、式を展開することにより、全ての要素の塩化物イオン実効拡散係数が算出される。一方、図 6-10(b)は、ひび割れが補修された後の段階であり、(a)と同様な考え方で等価回路を仮定し、式(6-4)で示す保存則が成り立つ。ここでは、エポキシ樹脂自身の塩化物イオン実効拡散係数のみが未知量となるため、式を展開することにより、同様に全ての要素の塩化物イオン実効拡散係数が算出される。

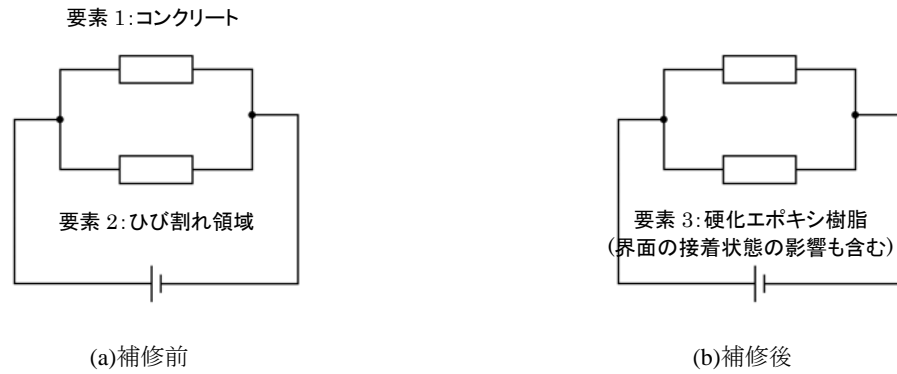


図 6-10 塩化物イオンの泳動に関する等価回路

$$D_e = \frac{J \cdot R T L}{|Z| F c (\Delta E - \Delta E_c)} \times 100 \quad (6-1)$$

$$J = \frac{|Z| F c}{100 R T} D_e \frac{\Delta E - \Delta E_c}{L} \quad (6-2)$$

ここに、

D_e : 実効拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

R : 気体定数($= 8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)

T : 絶対温度測定値(K)

Z : 塩化物イオンの電荷($= -1$)

F : Faraday 定数(96500 (C/mol))

c : 陰極側の塩化物イオンの濃度測定値(mol/L)

$\Delta E - \Delta E_c$: 供試体表面間の測定電位(V)

L : 供試体厚さ(mm)

J : 塩化物イオンの定常状態における流束($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)

$$J_{cr}(S_1 + S_2) = J_1 S_1 + J_2 S_2 \quad (6-3)$$

$$J_{repair}(S_1 + S_2) = J_1 S_1 + J_3 S_2 \quad (6-4)$$

J_1 : コンクリート中を泳動する塩化物イオンの流束($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)

J_2 : ひび割れ内部を泳動する塩化物イオンの流束($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)

J_3 : エポキシ樹脂中を泳動する塩化物イオンの流束($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)

J_{cr} : ひび割れを有するコンクリート中を泳動する塩化物イオンの流束($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)

J_{repair} : ひび割れがエポキシ樹脂で補修されたコンクリート中を泳動する塩化物イオンの流束($\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$)

S_1 : ひび割れを有するコンクリートのうち、コンクリート部分の断面積(cm^2)

S_2 : ひび割れを有するコンクリートのうち、ひび割れ部分の断面積(cm^2)

②評価結果

①で仮定した等価回路に基づき、補修前のひび割れを含むコンクリート全体、および補修領域の塩化物イオン実効拡散係数の算定結果を、図 6-11 および図 6-12 に示す。ひび割れ幅 0 は、ひび割れが生じていない健全なコンクリートの場合を示す。塩化物イオン実効拡散係数は、 $20 \sim 50 \text{cm}^2/\text{年}$ の範囲にある。また、(2)で示されたエポキシ樹脂の接着状態に対する、ひび割れ内部のコンクリート表面の湿潤による影響が、定量的に示された結果となっている。

以上のように、ひび割れが含まれることによって、実効拡散係数が $1.0 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{年}$ 以上のような大きな値を示す場合には、電気泳動法では実測することは一般に困難と考えられ、上述のような等価回路を仮定した上で、算出することが有効であると考えられる。

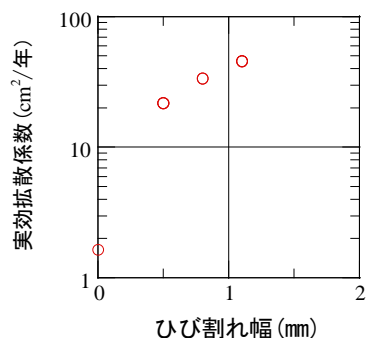


図 6-11 ひび割れを有するコンクリートの塩化物イオン実効拡散係数の算定結果

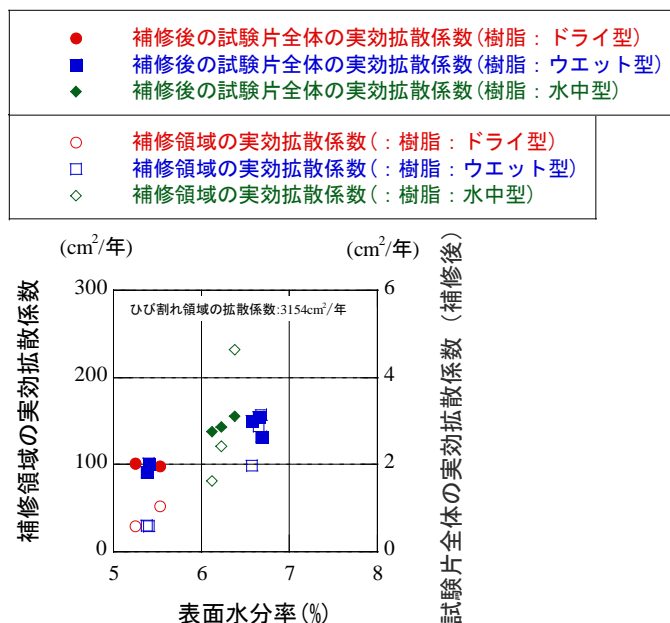


図 6-12 エポキシ樹脂領域の塩化物イオン実効拡散係数と補修時の含水率の関係

6.3 载荷実験後の実規模鉄筋コンクリート製部材を対象とした補修領域の遮塩性能

6.3.1 実験概要

(1) RC 試験体の概要

①寸法・形状等

補修の対象とした RC 試験体の概要を図 6-13 に示す。試験体の寸法は、幅 3000mm、高さ 3800mm、厚さ 450mm である。側壁と頂版の部材厚さは 600mm である。鉛直方向部材の引張鉄筋比は 0.382%、軸方向鉄筋の芯かぶりは 100mm である。また、せん断補強筋が配置されている場合がある。

②使用材料

試験体の製作に用いたコンクリートは、以下の材料を使用して製造した。セメントは、普通ポルトランドセメントを使用した。密度 3.16g/m^3 、比表面積 $3280\text{cm}^2/\text{g}$ である。細骨材は、千葉県君津市吉野産(陸砂、表乾密度: 2.56g/cm^3 、吸水率: 2.15%)および大分県津久見市産(砕砂、表乾密度: 2.64g/cm^3 、吸水率: 1.71%)を 7:3 の割合で混合して使用した。粗骨材は、大分県津久見市産(砕石)を使用した。最大寸法: 20mm、実積率: 60.6%、表乾密度: 2.70g/cm^3 、吸水率 0.72(%)である。鉄筋は、軸方向鉄筋およびせん断補強筋共に、SD345 を使用した。

③コンクリートの示方配合

後述するコアは、鉛直方向部材(側壁および隔壁)から採取するので、ここでは当該部材を製作するためのコンクリートの示方配合を、表に示す。コンクリートの設計基準強度は 24N/mm^2 とし、载荷試験が実施された材齢 138~159 日時点での圧縮強度は、 $32.2\text{N/mm}^2 \sim 33.4\text{N/mm}^2$ であった。

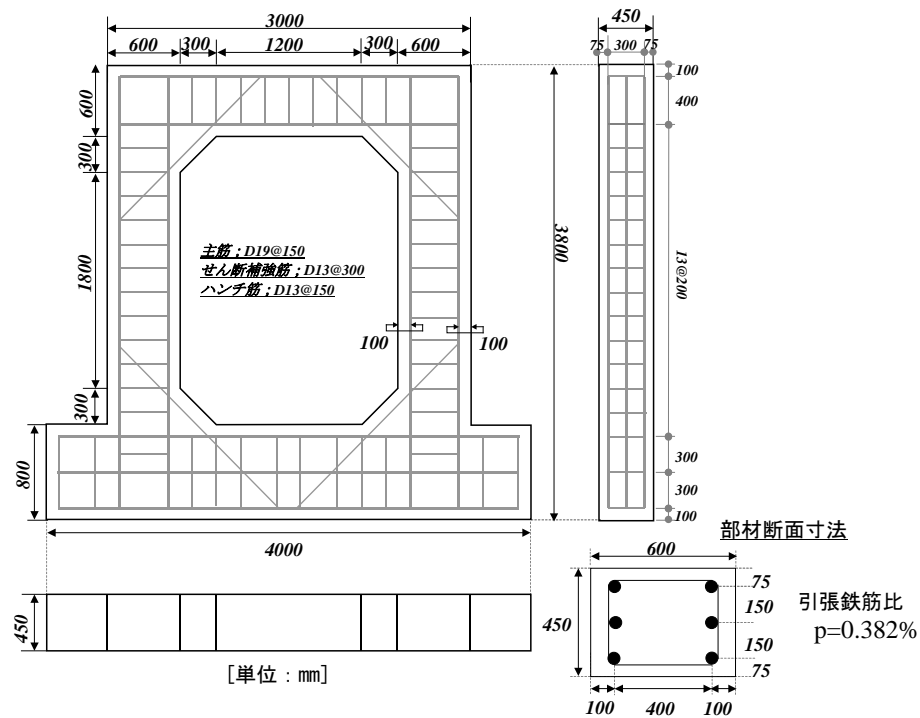


図 6-13 実規模鉄筋コンクリート試験体の概要(せん断補強筋が配置された場合)

表 6-3 コンクリートの示方配合

		単位量(kg/m ³)					実測値	
W/C (%)	s/a (%)	C	W	S	G	AE 減水剤	スランプ (cm)	空気量 (%)
66	48.1	276	182	256	959	2.76	18	4.5

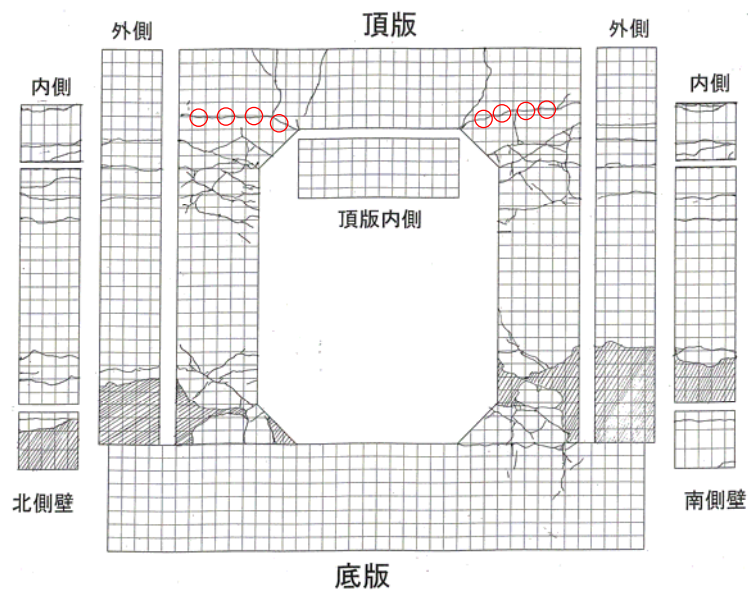


図 6-14 荷重試験後のひび割れ分布とエポキシ樹脂による補修領域からのコア採取位置(せん断補強筋が配置された場合)

④コンクリートの養生条件

打設後、1週間程度湿空養生し、その後屋内で4週間程度気中養生後に、載荷試験を実施した。載荷試験後も屋内に保管し、材齢10ヶ月程度の時期に、ひび割れに対する補修を実施した。

⑤載荷実験の概要

載荷は、地中における地震応答を静的に模擬し、左右の側壁の上端に対してアクチュエータによって加力した。ここでは地震動の水平成分のみに着目し、水平方向への正負漸増載荷としている。この結果、隅角部近傍に大きな曲げモーメントおよびせん断力が発生することから、この領域でひび割れの発生や主鉄筋やせん断補強筋が降伏が生じる。

(2) 補修の実施概要

補修の対象としたひび割れは、RC部材に生じた曲げまたはせん断変形によって生じたものである(図6-14)。補修の実施概要は、6.2と同様である。まず、エポキシ樹脂注入面(専用の注入器具設置位置)以外のひび割れを、シーリング材で閉合した。シーリング材が硬化した後、専用の注入器具(低圧注入型)でエポキシ樹脂をひび割れ内部へ注入した。RC試験体は屋内に数ヶ月間保管され、コンクリート表面が乾燥していたことから、エポキシ樹脂にはドライ型を選択した。エポキシ樹脂が硬化した後、補修領域から直径100mmのコアを採取し、厚さ50mm程度のスライスに加工し、遮塩性能試験に供した。

(3) コア採取された試験体の概要

補修およびコア採取作業の状況および補修領域採取したコアの一部を、それぞれ図6-14および図6-15に示す。鉄筋周辺に生じたひび割れは、鉄筋を周回するように屈曲しているが、エポキシ樹脂は良好に充填されている。また、試験体表面では、ひび割れが単一でも、内部で分岐している場合も見受けられた。載荷実験は平面応力場を模擬して実施されているが、局部的には複雑な応力状態が発生したことにより、ひび割れも内部で複雑化したものと思われる。図示してはいないが、組立鉄筋の交差部分やスペーサー近傍では、必ずしも充填が良好ではない領域も見受けられた。遮塩性能試験に供する試験体の数量の内訳(ひび割れ幅に関する度数分布)および表面と側面のひび割れ幅の関係を、それぞれ図6-16および図6-17に示す。ひび割れ幅は、0.5mm前後の場合が最も数量が多く、実際に補修が実施される場面に良く合致している。また、1mm以上の稀な場合も含まれている。



(a)エポキシ樹脂の注入状況



(b)補修領域からのコア採取状況

図 6-15 補修領域からのコア採取作業状況



(a) ひび割れが鉄筋周辺で屈曲した場合



(b) ひび割れが内部で分岐した場合

図 6-16 採取したコアの例

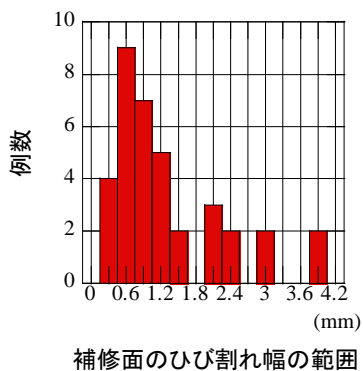


図 6-17 ひび割れ幅の度数分布

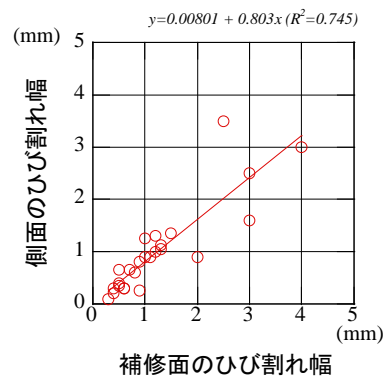


図 6-18 補修面および側面のひび割れ幅の関係

6.3.2 実験結果

(1) 補修領域を含んだコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数

6.3.1 で述べたコア試験体を用い、電気泳動法によって塩化物イオン実効拡散係数を取得した。その結果を図 6-19 に示す。載荷後の試験体は、せん断破壊等によって、部材が破断していた場合等もあり、ひび割れが無い領域からコアを採取することが困難であったことから、ひび割れ幅 0 の時(健全時)の値は、同一の配合のコンクリートで作製したシリンダー試験体から取得した試料を用いて、ひび割れが発生前の健全なコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数と見なした。図 6-19(b)は、ひび割れ幅 0(健全時)の場合の値で除して無次元化したものである。概ねひび割れ幅 0(健全時)の場合の値を僅かに下回る傾向にあるが、一定のばらつきが認められる。これは、図 6-15 で一例を示したように、表面ではひび割れが単一であっても、粗骨材の配置等による分岐や、鉄筋の存在による屈曲等といった、内部でのひび割れの複雑な状況に拠るものと考えられる。

一方、実際に補修を実施する際の、事前のひび割れの評価は、目視やクラックスケールによるひび割れ幅の確認程度であり、内部のひび割れの状況は不明なまま補修を行わざるを得ない場合も多い。このことから、内部の複雑なひび割れの性状に起因する補修領域の実効拡散係数のばらつきを評価することは、RC 構造物の維持管理コスト等を評価する上では重要であると考えられることから、次にこのばらつきに関する考察を行う。

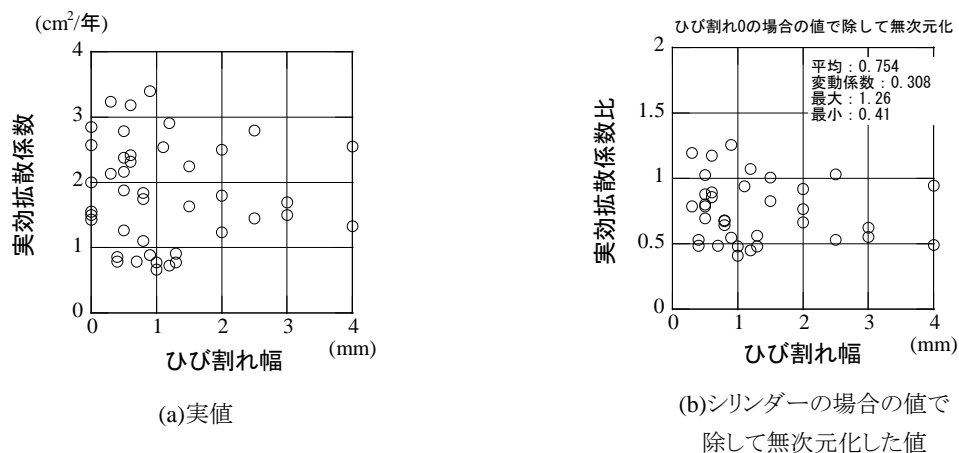


図 6-19 補修領域の実効拡散係数とひび割れ幅の関係

(2) Bootstrap 法の適用

①概要

(1)の結果は、限られた標本集団から得られた結果であり、サンプル数も少数である。このことから、(1)の結果を元に、母集団の性質を調べる必要がある。図 6-20 に、図 6-19(b)に対する正規確率プロットを示す。横軸に実効拡散係数比(ひび割れ 0(健全時)の場合の実効拡散係数で除した値)、縦軸にその期待値で定義したもので、直線に分布した場合、正規分布に従う。図 6-19(a)は全データを、図 6-20(b)はひび割れ幅が 0.5mm までの場合のデータを対象にプロットした。いずれも良好に直線に分布していることから、正規分布に従うものと考えられる、しかし、サンプル数が少数であることから、母集団が必ずしも正規分布に従うとは限らない。このことから、母集団の確率分布が不明(ノンパラメトリック分布)であり、サンプル数が少数であっても、母集団の性質を調べる事が可能な方法を適用する必要がある。このことから、4 章で用いた Bootstrap⁽⁴⁾法を適用し、(1)の結果を分析する。

②予備解析

Bootstrap 法はリサンプリング法の一つであることから、事前に適切なサンプリング回数を把握しておく必要がある。そこで、先ずサンプリング回数をパラメータとした予備検討を実施した。図 6-20 にリサンプリング回数と平均値の 95%信頼区間の長さを比較して示した。手法Ⅰは正規分布、手法Ⅱはスチューデント化されたピボタル信頼区間、手法Ⅲはパーセンタイル信頼区間であり、95%信頼区間の長さが短いほど手法の精度が良いことを示す。手法Ⅰ以外は、以下のようにして信頼性区間を算出した^{例えば(5)}。

手法Ⅱ:スチューデント化されたピボタル信頼区間

母集団が正規分布に必ずしも従わず、ノンパラメトリック分布とみなさざるを得ない場合、その標本集団に対するリサンプリングデータの標準偏差の算出が容易な場合に、統計値(ここでは平均値)の信頼区間を求める代表的な方法の一つであり、次式で求められる。

$$Z_{n,b}^* = \frac{\sqrt{n} \left(\hat{\theta}_b^* - T_n \right)}{\tau_{n,b}^*} \quad (1 \leq b \leq B) \quad (6-5)$$

z_{β}^* は, $Z_{n,i}^*$ を大きさの順番に並び変えた場合の, βB 番目の値とする.

$$\left[T_{n- z_{1-\alpha/2}^* \sqrt{v_{boot}}}, T_{n- z_{\alpha/2}^* \sqrt{v_{boot}}} \right] \quad (6-6)$$

ただし, v_{boot} は, 次式である.

$$v_{boot} = \frac{1}{B} \sum_{b=1}^B \left(T_{n,b}^* - \frac{1}{B} \sum_{j=1}^B T_{n,j}^* \right)^2 \quad (6-7)$$

ここに,

T_n : 標本集団に対する平均値

$T_{n,b}^*$: b 回目のリサンプリングデータに対する平均値

n : 標本集団のサンプル数

B : リサンプリング回数

$\tau_{n,b}^*$: リサンプリングデータに対する標準偏差

v_{boot} : 標本集団の分散

α : 信頼係数 (= 0.95)

手法Ⅲ: パーセンタイル信頼区間

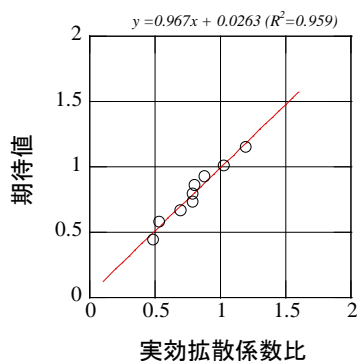
母集団の分布がノンパラメトリックであり, かつ極端な分布を呈する場合, その平均値を算出しても, 分布の代表値としての意味をなさない場合に用いられる.

$$\left[\hat{\theta}_{\alpha B}^*, \hat{\theta}_{(1-\alpha/2)B}^* \right] \quad (6-8)$$

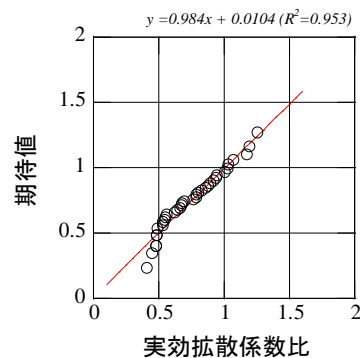
ここに,

$\hat{\theta}_{\alpha B}^* : \hat{\theta}_{nb}^*$ を大きさの順に並べて小さい方から αB 番目の値

これから, (1)で得た実効拡散係数比は, 手法Ⅰが最も精度が良く, すなわち実効拡散係数比は正規分布に従い, リサンプリング回数は 10^4 回程度でよいことがわかる. よって, 手法Ⅰ(正規分布)を採用し, リサンプリング回数は 10^4 回とした.



(a)全データ



(b)ひび割れ幅が0.5mmまでの場合

図 6-20 実効拡散係数比の正規確率プロット

③適用結果

図 6-21 に、ひび割れ幅の範囲毎に実効拡散係数比の平均値に対する 95%信頼区間の上限および下限を、図 6-19(b)に重ねたものを示す。どのひび割れ幅の範囲においても、95%信頼区間は 1.0 を下回っており、ひび割れが生じる前の健全な場合よりも、実効拡散係数はやや低下し、遮塩性能が向上する傾向にあることを示している。ひび割れ幅との関連についても、6.2 と同様な傾向がみられる。

以上の結果から、エポキシ樹脂によって補修された領域は、概ねひび割れが生じる前の健全な場合に回復することが明らかとなった。

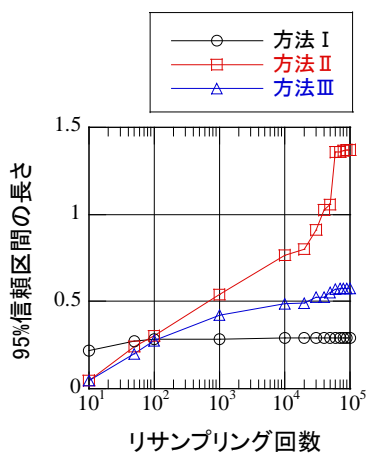


図 6-21 各方法による 95%信頼区間の長さとしサンプリング回数の関係

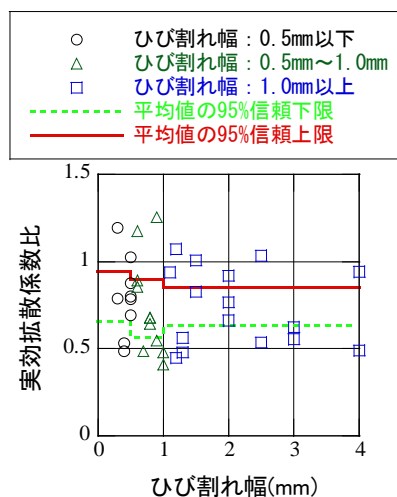


図 6-22 実効拡散係数比の平均に関する 95%信頼区間とひび割れ幅の関係

6.4 塩化物イオンに対する設計拡散係数に関する考察

1 章および 2 章で示したように、コンクリート標準示方書[設計編]において、塩化物イオンに対する設計拡散係数 D_d は、ひび割れの存在を容認し、次式で表される。

$$D_d = \gamma_c \cdot D_k + \lambda \cdot \left(\frac{w}{l} \right) \cdot D_0 \quad (6-10)$$

ここに,

D_d : 塩化物イオンに対する設計拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

D_k : コンクリート中の塩化物イオンに対する拡散係数の特性値($\text{cm}^2/\text{年}$)

γ_c : コンクリートの材料係数

λ : ひび割れの存在が拡散係数に及ぼす影響を表す係数(一般に 1.5)

w : ひび割れ幅(mm) (0.005c または 0.5mm を上限)

l : ひび割れ幅の間隔

D_0 : コンクリート中の塩化物イオンの移動に与えるひび割れの影響を表す定数($\text{cm}^2/\text{年}$)

本研究では, 塩化物イオンの見掛けの拡散係数ではなく, 塩化物イオンの実効拡散係数についてのみ検討してきたため, 見掛けの拡散係数を基本とした式(6-4)について言及することはできない. このため, 式(6-10)において, 見掛けの拡散係数を, 実効拡散係数に置き換えて考察を行う.

$$D_{de} = \gamma_{ce} \cdot D_{ke} + \lambda_e \cdot \left(\frac{w}{l} \right) \cdot D_{0e} \quad (6-11)$$

ここに,

D_{de} : 塩化物イオンに対する設計実効拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

D_{ke} : コンクリート中の塩化物イオンに対する実効拡散係数の特性値($\text{cm}^2/\text{年}$)

γ_{ce} : コンクリートの材料係数(塩化物イオン実効拡散係数の場合)

λ_e : ひび割れの存在が拡散係数に及ぼす影響を表す係数(塩化物イオン実効拡散係数の場合)

本章での検討結果に基づき, ひび割れが補修された場合には, 式(6-11)の右辺第 2 項は, 以下のように表されるものと提案する.

$$D_{de} = \gamma_{ce} \gamma_{re} \cdot D_{ke} \quad (6-12)$$

ここに,

γ_{re} : ひび割れに対する補修効果に関する係数(水中で補修された場合には 1.5~2.0, それ以外は 1.0)

エポキシ樹脂以外の補修材が用いられた場合の γ_{re} の値についても, 6.3 と同様な方法で評価することが可能であると考えられる.

6.5 本章のまとめ

RC 構造物に生じたひび割れをエポキシ樹脂で補修した領域の遮塩性能に関する実験を実施した。ここで得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) ひび割れ面の湿潤状態が、エポキシ樹脂の接着性能、ひいては補修領域の遮塩性能に及ぼす影響を調べた。その結果、試験体を標準養生槽中へ 1 週間以上没した後、試験体を取り出し、速やかにひび割れにエポキシ樹脂を注入して補修した場合、水中型のエポキシ樹脂を用いても、遮塩性能にやや影響し、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数がやや増大する結果となった。しかし、それ以外の場合には、遮塩性能はほぼひび割れが発生する前に回復することがわかった。また、相対的に粘性の高いエポキシ樹脂を用いる場合には、ひび割れ幅が小さくなるにつれて、注入特性にばらつきが生じやすくなる傾向がみられた。
- (2) 塩化物イオンの電気泳動現象による移動に関する等価回路を仮定し、ひび割れを含むコンクリートおよびエポキシ樹脂によって補修された領域の塩化物イオン実効拡散係数を評価した。その結果、①実測が困難な補修領域自身の実効拡散係数を定量的に算出する手法を示し、②0.5～1.1mm の範囲の幅を有するひび割れを含むコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数は $20\sim 50\text{cm}^2/\text{年}$ であること、③エポキシ樹脂で補修された領域の塩化物イオン実効拡散係数は、 $20\sim 150\text{cm}^2/\text{年}$ であった。これは、ひび割れ内部の湿潤状態によって、エポキシ樹脂の接着性能が変化し、その結果実効拡散係数へ影響することがわかった。
- (3) 載荷後の実規模 RC 試験体を対象に、ひび割れへのエポキシ樹脂による補修を実施し、幅が 0.2mm～4.0mm 程度の範囲にあるひび割れを対象に、Bootstrap 法を適用し、補修領域の遮塩性能を評価した。その結果、①ひび割れ幅 0(健全時)の場合の値で除した実効拡散係数比は正規分布に従うこと、②ひび割れ幅が小さい場合には、実効拡散係数比がやや大きくなる場合があるものの、概ねひび割れが生じる前の健全な場合に回復することが明らかとなった。
- (4) 今後の課題としては、エポキシ樹脂以外の樹脂が使用された場合の補修領域の遮塩性能の評価や、表面被覆材、断面修復材等の遮塩性能の評価が挙げられる。

参考文献

- (1) 日本コンクリート工学会：コンクリートのひび割れ調査，補修・補強指針 -2013-，技報堂，2013.
- (2) 村上祐治，堤 知明，久 修：コンクリートのひび割れ注入材・揺変性中粘度エポキシ樹脂 THK の開発，土木学会第 66 回年次学術講演会講演概要集，V-021，2011.
- (3) 小坂元秀利，安田寛生，山口明伸：ひび割れを有する鉄筋コンクリートの塩分拡散性状に関する基礎的研究，土木学会 第 44 回西部支部研究発表会講演概要集，pp.A500-501，2001.
- (4) 例えば，Hall, P. : The Bootstrap and Edgeworth Expansion, Springer-Verlag, 1999.
- (5) 吉原健一：EXCEL によるブートストラップ法を用いたデータ解析，培風館，2009.

7 章 結論

7.1 本研究で得られた結論

本研究は、コンクリートの代表的な物質透過阻止性能の一つである、遮塩性能に関する評価方法の高度化を目指した。まず、遮塩性能に関する代表的な設計用値の一つである、電気泳動法によって取得される塩化物イオン実効拡散係数の根拠および機構に関する考察と数値解析による検証を行い、従来試験期間の長期化等に起因して、知見に乏しかった当該物性値の集約に資することを目指した。次に、この結果に基づき、計測が平易な体積抵抗率を入力物性値とした、塩化物イオン実効拡散係数に関する簡易評価方法を提案し、臨海部に位置する RC 構造物の維持管理に適用可能な点検方法の構築を目指した。さらに、古代コンクリート構造物の遺跡調査や小樽港百年耐久性試験結果等から得られた知見に基づいた、遮塩性能に優れた新しいセメント系材料を試作し、材齢 10 年までの物理・化学特性を評価し、その長期耐久性の検証を行った。最後に、エポキシ樹脂を用いた低圧注入工法でひび割れが補修された領域に関する遮塩性能を評価した。以下に、各章の結論を総括する。

第 3 章「セメント系材料内部における塩化物イオンの電気泳動現象の数値解析的評価」では、コンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数を簡便に評価する手法の開発に資することを目的に、電気泳動法に対する数値解析を実施した。得られた知見は、以下のようにまとめられる。

- (1) 複数のイオンの流束に対する駆動力が、電位勾配および濃度勾配で定義される、Nernst-Planck 式を構成則としたイオンの移動を記述する有限要素プログラムを作成し、塩化物イオン実効拡散係数に対する推定モデルを考案した。
- (2) (1)で考案した推定モデルの適用性を検証することを目的に、結合材の種類、水結合材比、細骨材-結合材重量比および養生条件を因子としたモルタル試験体を作製し、塩化物イオンの実効拡散係数を測定した。さらに、著者らが 5 章で提案するポゾラン高含有セメントモルタル中の塩化物イオン実効拡散係数の概要を述べ、提案する推定モデルの適用性の検証対象とした。
- (3) (1)で考案した推定モデルを、(2)のベースセメントとして、低熱ポルトランドセメントを、ポゾランとして、フライアッシュまたは石炭ガス化溶融スラグを用い、両者の混合率および粉末度を変化させて試作した、ポゾラン高含有セメント材料で作製したモルタル試験体に対して適用し、その塩化物イオン実効拡散係数を推定した。その結果、水結合材比等を影響因子としたモルタル試験体では、実験値を、1.13～1.69 倍の範囲で精度良く推定することが確認された。一方、ポゾラン高含有セメントに対しては、やや解析精度が低下し、実験値の 0.830～2.75 倍の範囲で推定されることが確認された。これより、いずれの場合についても、既往の代表的な研究例と比較して、大幅に推定精度の改善が図られる傾向にあると共に、評価に要する期間を 25%程度に短縮可能であることがわかった。

第 4 章「体積抵抗率に基づくコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数の簡易評価方法の提

案」では、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数をより合理的に評価することを目的に、その材齢依存性に関する実証実験を実施した。得られた知見は、以下のようにまとめられる。

- (1) 結合材が普通ポルトランドセメント系の場合、配合や養生条件にかかわらず、加齢に伴う経時変化はみられず、基準材齢 28 日時の値が、ほぼ維持される結果となった。このことから、現行のコンクリート標準示方書における考え方は妥当であると考えられる。
- (2) 結合材が混合セメント系の場合、配合や養生条件にかかわらず、加齢に伴う低減傾向が明瞭に認められ、材齢 182 日から 1 年時点では、基準材齢 91 日時の 1/3 程度となった。また、この経時変化は、べき乗関数で良好に評価できた。このことから、現行のコンクリート標準示方書における考え方は、塩化物イオン拡散係数を安全側ではあるが、やや過大に評価する傾向にあり、経時変化を考慮することにより、より合理的な設計・照査に繋がることが確認された。
- (3) コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数を簡易に評価することを目的に、体積抵抗率から推定する実験式を提案した。ここでは、現場での適用も視野に、体積抵抗率の計測値を大きく左右するコンクリートの含水状態に関する補正も含めた。さらに、実験式を構成するデータの数量が少数であったことから、Bootstrap 法を援用し、実験式の改良を行った。以上より、細孔内溶液中に塩化物イオンが含まれていない場合、変動係数が 50～70% 程度、塩化物イオンが含まれている場合、変動係数が 50% 程度の精度で、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数を推定できることが確認された。
- (4) 塩化物イオン実効拡散係数を推定するために計測される体積抵抗率は、印加電流が交流および直流のいずれでも同様であった。このことから、四電極法に限らず、他の計測方法で取得された体積抵抗率も、参照可能であると考えられる。

第 5 章「低拡散性を志向したセメント系材料の提案」では、コンクリート構造物の歴史的事実に基づき、低拡散性を志向した新しいセメント系材料の開発を目指した。得られた知見は、以下のよう

- にまとめられる。
- (1) 小樽港百年耐久性試験結果に基づき、セメントの水和およびポズラン反応の継続的な進行によって、耐久性能に優れた緻密なセメント硬化体の生成されると見込まれる結合材として、ベースセメント：低熱ポルトランドセメント、ポズラン：石炭ガス化溶融スラグまたはフライアッシュを内割で、30～70% 混入するポズラン高含有セメントを志向し、材齢 10 年までの物理・化学特性を調べた。その結果、セメントの水和およびポズラン反応の継続な進行という観点から、ポズランを内割で 50% 程度混合することが好ましいとの結論を得た。
 - (2) (1) の結果に基づき、低熱ポルトランドセメントおよびポズランをそれぞれ 50% 混入し、双方の粉末度を 3 種類に調整した結合材を試作し、材齢 10 年までの水和特性を評価した。その結果、材齢 10 年時点でも、圧縮強度はなお増加する傾向が見出されると共に、低熱ポルトランドセメントの粉末度には敏感に、ポズランの粉末度には鈍感である傾向が 10 年間継続していることが確認された。
 - (3) 試作したセメントでは、ポズランを混入することによって、材齢 10 年時点でも、低熱ポルトランド

セメントに最も多く含有する C_2S の水和が抑制されていることがわかった。さらに C_2S の未水和率が 20%～40%程度であること、ポゾランの未反応率が 50%程度であることから、今後も低熱ポルトランドセメントの水和およびポゾラン反応による物理・化学特性の向上が見込まれる。

- (4) 試作セメントでは、 C_3S の水和反応は、材齢 28 日時点で終結し、その後 C_2S およびポゾランの水和が、ほぼ一定で進行していることがわかった。このことから、材齢 28 日および 91 日時点での両者の水和率を把握することにより、これらの線形結合から定義した総水和率によって、最長材齢 10 年までの水和率を推定できる可能性を示した。総水和率と結合水量および圧縮強度には、強い相関が認められることから、結合水量または圧縮強度からも、水和率を推定できる可能性を示した。
- (5) モルタル中の塩化物イオン実効拡散係数の計測結果から、当該材料は塩化物イオンの浸透に対して、高い抵抗性を有することが確認された。実効拡散係数は、 C_2S およびポゾランの水和率との相関は低く、細孔特性 (50nm～200nm の範囲の細孔量) と、最も相関が高いことが明らかとなった。

第 6 章「エポキシ樹脂を使用した低圧注入工法によるひび割れ補修領域の遮塩性能の評価」では、RC 構造物に生じたひび割れをエポキシ樹脂で補修した領域の遮塩性能に関する実証実験を実施した。得られた知見は、以下のようにまとめられる。

- (1) ひび割れ面の湿潤状態が、エポキシ樹脂の接着性能、ひいては補修領域の遮塩性能に与える影響を調べた。その結果、試験体を標準養生槽中へ 1 週間以上浸せきした後、試験体を取り出し、速やかにひび割れにエポキシ樹脂を注入して補修した場合、水中型のエポキシ樹脂を用いても、遮塩性能に影響し、コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数がやや増大する結果となった。しかし、それ以外の場合には、遮塩性能はほぼひび割れが発生する前に回復することが確認された。また、相対的に粘性の高いエポキシ樹脂を用いる場合には、ひび割れ幅が小さくなるにつれて、注入特性にばらつきが生じやすくなる傾向がみられた。
- (2) 塩化物イオンの電気泳動現象による移動に関する等価回路を仮定し、ひび割れを含むコンクリートおよびエポキシ樹脂によって補修された領域の塩化物イオン実効拡散係数を評価した。その結果、①実測が困難な補修領域自身の実効拡散係数を定量的に算出する手法を提案した、②①に基づき、0.5 mm～1.1mm の範囲の幅を有するひび割れを含むコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数は $20\text{cm}^2/\text{年} \sim 50\text{cm}^2/\text{年}$ であること、③エポキシ樹脂で補修された領域の塩化物イオン実効拡散係数は、 $20\text{cm}^2/\text{年} \sim 150\text{cm}^2/\text{年}$ であった。
- (3) 載荷後の実規模 RC 試験体を対象に、ひび割れへのエポキシ樹脂による補修を実施し、幅が 0.2mm～4.0mm 程度の範囲にあるひび割れを対象に、補修領域の遮塩性能を評価した。ここでは、データの数量が少数であったことから、Bootstrap 法を援用した。その結果、①ひび割れ幅 0(健全時)の場合の値で除した実効拡散係数比は正規分布に従うこと、②ひび割れ幅が小さい場合には、実効拡散係数比がやや大きくなる場合があるものの、概ねひび割れが生じる前の健全な場合に回復することが明らかとなった。

7.2 今後の課題

本研究により見出された、コンクリートの遮塩性能に関する今後の課題としては、以下が挙げられる。

(1) コンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数

電気泳動法によって取得される塩化物イオン実効拡散係数は、400 個程度の実データが公表されているが、セメントの種類および水結合材比で分類した場合、かなりのばらつきがみられる。この他の関連性が認められる影響因子(単位水量, 細骨材率, 単位粗骨材量, 単位セメント量, 材齢)を考慮しても、なお一定のばらつきがみられた⁽¹⁾。今後、これらの変動因子以外を考慮した平易な評価式の導出が求められる。

また、実効拡散係数は、セメントによる塩化物イオンの固定化がほぼ終結した段階における、コンクリート中の塩化物イオンの移動程度を表すものであるが、実構造物においては、塩化物イオンは、固定化を伴いながら、コンクリート中を移動しており、この影響が加味された見掛けの拡散係数が、設計および照査において用いられる。実効拡散係数には、汀線距離等のような環境作用の影響が含まれないこと、浸せき法等に比べて、試験期間の短縮化が図れるという利点を有しているが、一方で、見掛けの拡散係数へ換算する必要がある。コンクリート標準示方書[設計編]⁽²⁾においては、この換算係数 k_1k_2 をセメントの種類毎に提示されているが、バックデータの数量は少なく、その精度と適用性は限定的なものである。今後バックデータの拡充による信頼性の向上が求められる。

このような状況から、欧州では、NT BUILD492⁽³⁾のような、塩化物イオンの固定化が活発に進行する一方で、電気泳動により、コンクリート内部を急速に進行する状況下で実効拡散係数を評価する試験方法が基準化されている。これは、電気泳動法において、陽極側セル内溶液において、塩化物イオンが検出されていない過程で、塩化物イオンの移動速度を把握するもので、実効拡散係数と見掛けの拡散係数の中間的な意味合いを持ち、電気泳動法よりもさらに計測期間の短縮化が図れることから、今後規準化が望まれる試験方法の一つと考えられる。

(2) 体積抵抗率に基づくコンクリート中の塩化物イオン実効拡散係数の簡易評価方法

体積抵抗率と塩化物イオン実効拡散係数は、いずれもコンクリートの電氣的性質であることから、両者には関連がみられることは、容易に理解される。しかし両者は、線形関係ではない。これは、3章で述べたような収斂効果に拠るものと考えられる。今後、当該簡易評価方法の高精度化のためには、収斂効果を考慮した定式化が必要とされることが考えられる。

さらに、体積抵抗率は、コンクリートの含水状態(含水率)に大きく左右されるため、両者の関係式、特に、飽和時の含水率とコンクリートの品質間の関係式の精度向上が重要である。

(3) 低拡散性を志向したセメント系材料の提案

遮塩性に優れたセメントについては、材齢 10 年までの物理・化学特性を評価してきたが、一般のコンクリート構造物では、50~100 年、放射性廃棄物の処分施設では、数千年から数万年の供用期

間を想定する。このため、より長期材齢における硬化体の物理・化学特性を評価し、遮塩性能をはじめとした物質透過阻止性能について検証してゆく必要がある。

(4) ひび割れ補修領域の遮塩性能の評価

本研究では、最も使用実績の高いエポキシ樹脂を用いた低圧注入工法によるひび割れ補修領域の遮塩性能について検討してきたが、ひび割れの充填に用いる材料や工法には、既に多くの工法が提案されており、本研究と同様な手順で、遮塩性能等を評価してゆくことが重要であると考えられる。断面修復材や表面被覆材等についても、同様な遮塩性能に関する知見の蓄積は、補修による性能回復の定量化や、さらには費用対効果を論じる上で、不可欠なことであると考えられる。

7.3 コンクリートの遮塩性能に関するシナリオデザイン

RC 構造物を、所要の期間にわたって、適切かつ最小限のコストで供用するためには、当該構造物の設計・建設・維持管理において、それぞれ適切に材料および構造設計・施工・点検および補修が実施され、かつ相互に有機的かつ合理的に関連して、はじめて実現するものであり、その生涯設計ともいうべきシナリオデザイン⁽⁴⁾の必要性が強く示唆される。

塩害に関しても、例外ではない。本研究で得た知見をもとに、鋼材の発錆前の過程(潜伏期)における、コンクリートの遮塩性能に関するシナリオデザインについて考察する。

まず、構造物の供用期間および供用環境に基づいて、コンクリートの遮塩性能に関する材料設計を行う。具体的には、室内試験により、塩化物イオンの見掛けの拡散係数、または実効拡散係数を把握するか、類似の事例を参考にして、コンクリートの配合設計等を決定する。

構造物竣工後の初回点検において、遮塩性能の初期値を把握する。本研究で確認されたように、基準材齢(28日、91日等)における拡散係数等の実測値が把握されていると、予測精度が高まる。可能な限り、実測値を取得することが望ましい。

その後の定期点検または、地震直後等に想定される臨時点検では、ひび割れ発生の有無により、3つのシナリオが想定される。

シナリオⅠは、ひび割れが生じていない部位にあたる。具体的には、次式で、塩化物イオンに対する設計拡散係数が定まる。

$$D_{de} = \gamma_{ce} \cdot D_{ke} \quad (7-1)$$

ここに、

D_{de} : 塩化物イオンに対する設計実効拡散係数($\text{cm}^2/\text{年}$)

D_{ke} : コンクリート中の塩化物イオンに対する実効拡散係数の特性値($\text{cm}^2/\text{年}$)

γ_{ce} : コンクリートの材料係数(塩化物イオン実効拡散係数の場合)

シナリオⅡは、何らかの原因で、ひび割れが生じた後、適切な工法でひび割れが補修された部位が対象である。具体的には、次式で、塩化物イオンに対する設計拡散係数が定まる。

$$D_{de} = \gamma_{ce} \gamma_{re} \cdot D_{ke} \quad (7-2)$$

ここに、

γ_{re} : ひび割れに対する補修効果に関する係数

シナリオⅢは、何らかの原因で、ひび割れが生じた後、ひび割れの補修を行わない場合である。具体的には、コンクリート標準示方書[設計編]で示す、次式で塩化物イオンに対する設計拡散係数が定まる。

$$D_{de} = \gamma_{ce} \cdot D_{ke} + \lambda_e \cdot \left(\frac{w}{l} \right) \cdot D_{0e} \quad (7-3)$$

ここに、

λ_e : ひび割れの存在が拡散係数に及ぼす影響を表す係数(塩化物イオン実効拡散係数の場合)

w : ひび割れ幅(mm) (ただし、上限は 0.005c または 0.5mm)

l : ひび割れ幅の間隔

D_{0e} : コンクリート中の塩化物イオンの移動に与えるひび割れの影響を表す定数(塩化物イオン実効拡散係数の場合)($\text{cm}^2/\text{年}$)

特に混合セメントを用いたコンクリートの場合には、コンクリート中の塩化物イオンに対する拡散係数の特性値は、加齢に伴って低減するが、供用環境によっては、結合材の水和の進行が、減速／停滞することや、収縮等のような劣化の可能性があるため、点検時に、体積抵抗率を計測する等して、コンクリートの品質の確認を行うことにより、より精確に拡散係数を評価することが可能になると考えられる。

以上のように、ひび割れ発生の有無および補修の要否によって、三つのシナリオを適切に選択し、塩化物イオンに対する設計実効拡散係数を、点検を実施する毎に改訂した後、塩分浸透解析を実施することによって、合理的かつ経済的に、塩害の初段階(潜伏期)を評価できるものと考えられる。本研究では、このシナリオデザインのごく一部についてのみ、知見を得たにすぎないが、今後、実験や数値解析等を蓄積することによって、その具現化を図ってゆきたい。

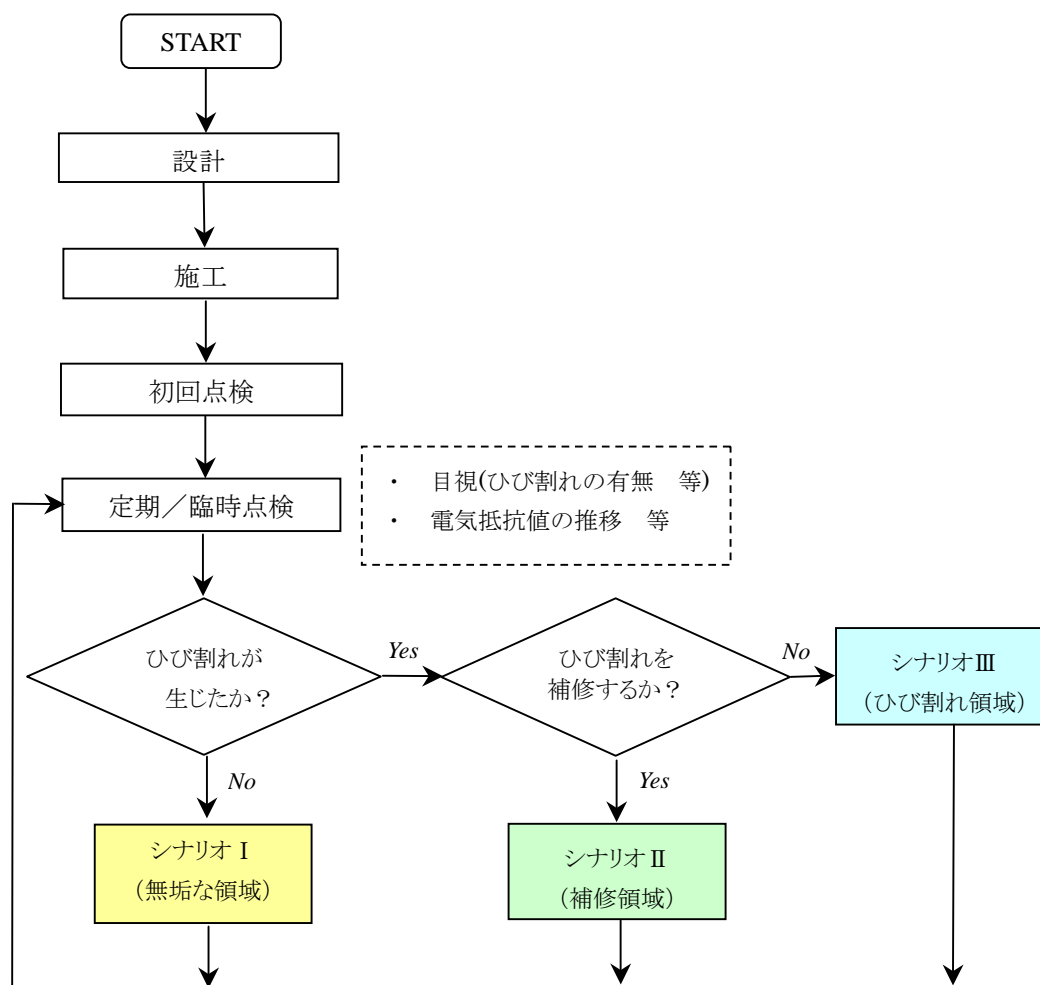


図 7-1 コンクリートの遮塩性能に関するシナリオデザイン

参考文献

- (1) 土木学会 コンクリート委員会 コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会：コンクリート中の鋼材の腐食性評価と防食技術研究小委員会(338 委員会)委員会報告書，コンクリート技術シリーズ No.86, 2009.
- (2) 土木学会 コンクリート委員会 コンクリート標準示方書改訂小委員会：2012 年制定コンクリート標準示方書[設計編]，丸善，2013.
- (3) <http://www.nordtest.info/index.php/methods/building/item/concrete-mortar-and-cement-based-repair-materials-chloride-migration-coefficient-from-non-steady-state-migration-experiments-nt-build-492.html> (2014 年 7 月 25 日参照)
- (4) 宮川豊章：コンクリート構造のシナリオデザイン コンクリート構造物を造り・つかいこなす，セメント・コンクリート，No.743, pp.7-12, 2009.